



João David
Índio Pinheiro

Desenvolvimento de folhas poliméricas com
função de aquecimento integrado



**João David
Índio Pinheiro**

Desenvolvimento de folhas poliméricas com função de aquecimento integrado

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção de grau de Mestre em Engenharia Física, realizada sob a orientação científica da Doutora Helena Alves, Investigadora Principal no CICECO da Universidade de Aveiro e co-orientação do Mestre Luís Filipe Silva, engenheiro na TMG Automotive.

o júri

presidente

Professora Doutora Teresa Maria Fernandes Rodrigues Cabral Monteiro

Professora Associada com Agregação do Departamento de Física da Universidade de Aveiro

vogais

Professora Doutora Susana Isabel Pinheiro Cardoso de Freitas

Professora Associada do Departamento de Física do Instituto Superior Técnico da Universidade de Lisboa

Doutora Helena Cristina Ramos Jerónimo Dias Alves

Equiparada a Investigadora Principal do CICECO da Universidade de Aveiro

Palavras-chave

Resistência de aquecimento, Tinta condutora, Folhas poliméricas.

Resumo

A indústria de têxteis técnicos é uma indústria em crescimento, tendo aumentado a cota dentro do setor têxtil de 5% em 1990 para 28% em 2014 [1]. É espectável que no futuro do setor os têxteis técnicos também incorporem componentes eletrônicos para o desenvolvimento de aplicações específicas. Desenvolvimentos recentes na indústria da eletrônica flexível permitiu abrir novas possibilidades, como células solares flexíveis e sensores maleáveis, que podem ser aplicadas no setor têxtil.

Neste relatório é discutida a possibilidade da aplicação de condutores flexíveis processáveis por solução como resistências de aquecimento. É feita uma revisão das técnicas e métodos de processamento, como as técnicas de processamento em rolo que têm grandes potencialidades em larga escala, e a exploração de diferentes soluções de condutores incluindo o polímero condutor PEDOT:PSS e uma solução de um fluoroelastómero com diferentes aditivos condutores (grafite coloidal e duas partes de uma resina reativa de prata).

Foi possível obter aquecimento em camadas de fluoroelastómero com grafite como aditivo condutor em três substratos testados, quando foi aplicada uma tensão de +15 V DC. O valor da temperatura em equilíbrio foi atingindo dentro de dois minutos para todos os diferentes substratos. No entanto, o valor de temperatura foi diferente para cada substrato (entre 30°C e 60°C). Este resultado serve de demonstração de prova de conceito para esta aplicação, apesar de ainda ser necessário um grande trabalho de otimização para chegar a aplicações industriais.

Keywords

Heating resistor, Conductive ink, Polymeric Sheets

Abstract

The technical textile industry is in growth, raising market share within textile industry from approximately 5% in 1990 to 28% in 2014 [1]. It is expected that, in the sector's future, electronic components will be incorporated in textiles in order to develop specific applications. Recent developments in flexible electronics allowed for new devices, like malleable sensors and flexible solar cells, that can be applied in the textile sector.

In this report, the possibility of application of flexible solution processable conductors as heating resistors is discussed. Including a review of processing techniques, such as roll-to-roll, that shows promise in large scale applications, and experimental exploration of different solution processable conductors, including the conductive polymer PEDOT:PSS and a solution of fluorelastomer with different conductive fillers (graphite and two parts of silver based conductive epoxy).

It was possible to obtain heating on layers of fluorelastomer with graphite as conductive filler in all three substrates tested, when applied +15 V DC. The equilibrium temperature was obtained within two minutes for all substrates, although the value of temperature varied with each substrate, ranging between 30°C e 60°C. This result serves as proof of concept for this application, but in order to advance to industrial feasibility is still necessary a great deal of optimisation development.

Conteúdo

Conteúdo	i
Lista de Figuras	iii
Lista de Tabelas	v
1 Introdução	1
2 Eletrónica flexível e de impressão	2
2.1 Condutores processáveis por solução	4
2.1.1 PEDOT:PSS	5
2.1.2 Compostos de carbono	6
2.1.3 Partículas de prata	7
2.2 Técnicas de impressão	8
2.2.1 Impressão de jato de tinta	9
2.2.2 Impressão de tela	10
2.2.3 Impressão por rolo	11
2.3 Aplicação em sistemas de aquecimento automóvel	13
3 Transporte de carga	15
3.1 Sistemas conjugados	15
3.2 Sistemas metálicos	18
3.3 Partículas condutoras	19
4 Trabalho experimental	22
4.1 Tensão superficial de uma superfície	22
4.1.1 Fundamentação teórica	22
4.1.2 Cálculo da energia livre de superfície das folhas poliméricas	24
4.1.3 Funções de envelope	26
4.2 Tintas condutoras	28
4.2.1 Caracterização eléctrica e limpeza	28
4.2.2 PEDOT:PSS	29
4.2.3 Filme de fluorelastómero e prata	30

4.2.4 Filme de fluorelastómero e grafite	32
4.3 Aquecimento de substratos	36
5 Conclusões	38
Bibliografia	41
A Substratos	45
A.1 Lacagem 635007, Extrusão 635007	45
A.2 Extrusão 634811, Lacagem 634811, Gravação 63486 3	46
A.3 Recobrimento 631157, Lacagem 508547, Gravação acabado 508547	46
A.4 Recob. 633784, Lacagem 629052, Gravação 629052	47

Lista de Figuras

2.1	Representação esquemática da cadeia polimérica de poliacetileno em cima, e por baixo representação da posição correspondente das orbitais π na mesma cadeia polimérica.	3
2.2	Previsões de dimensão de mercado no período 2015 – 2021, adaptado de [2].	4
2.3	Representação da estrutura molecular dos monómeros de poli(3,4- etileno-dioxitiofeno), PEDOT e poli(estireno sulfonato), PSS, adaptado de [3]. . .	6
2.4	Representação esquemática do funcionamento de uma impressora de jato de tinta. a) Impressora de jato intermitente. b) Impressora de jato contínuo. .	10
2.5	Representação esquemática da técnica de impressão de tela em rolos. . . .	11
2.6	Representação esquemática das técnicas de revestimento num sistema roll-to-roll, em a) representado a técnica de revestimento por laminação e em b) a técnica de revestimento por ranhura de tinta.	12
2.7	Representação esquemática de duas técnicas de impressão em sistemas de rolos, em a) o método de impressão em gravura e em b) o método de flexografia.	12
2.8	Representação das transferências de calor num automóvel, adaptado de [4]	14
3.1	Representação das orbitais híbridas sp^2 e da ligação σ entre dois átomos de carbono, adaptado de [5].	16
3.2	Representação de uma molécula de benzeno com as orbitais p transversais e do sistema conjugado de orbitais π formado em toda a molécula, adaptado de [5].	17
3.3	Representação esquemática da estrutura tridimensional de nanotubos de carbono e de camadas de grafite, adaptado de [6]	17
3.4	Gráfico da condutividade versus conteúdo de aditivos em %p/p para diferentes compostos de carbono (nanotubos, NFs e grafite), adaptado de [7]. Na legenda da figura CB é uma sigla para <i>carbon black</i> , o inglês para NF. .	20
4.1	Esquema de uma gota na superfície de um sólido, onde estão representadas, vetorialmente, as tensões das diferentes interfaces no ponto de contacto da gota com o sólido.	24
4.2	Representação das funções envelope para os materiais G629052, E6364811 e G634863.	27

4.3	Esquema representativo das medidas experimentais de condutividade elétrica. Em (a) a representação do contacto feito com as pontas de prova e em (b) do circuito de medição.	28
4.4	Gráfico de medidas IV, de camadas de PEDOT:PSS depositadas no substrato G634863.	29
4.5	Imagens da tinta de PEDOT depositadas no substrato de tecido, G634863. A imagem (a) está focada na fronteira da tinta depositada e a imagem (b) está focada numa zona com diferentes concentrações de tinta.	30
4.6	Gráfico de medidas IV, de camadas de elastómero com prata depositada no substrato G629052.	31
4.7	Gráfico de medidas IV, de camadas de elastómero com grafite depositadas no substrato G629052 correspondentes aos filmes representados na figura ??.	32
4.8	Imagens de microscópio do substrato G629052 de duas deposições diferentes de tinta de grafite. Em (a) camada descontínua com grãos de grafite largos onde não se observou condução e em (b) camada aproximadamente contínua de tinta de grafite onde não se observam grãos e foi medida condução elétrica.	33
4.9	Amostras de camadas de tinta condutora de grafite depositadas em diferentes substratos, G629052 (A), G634863 (B) e E634811 (C).	33
4.11	Gráfico de distribuição dos valores de resistência em Ω , de camadas de tinta de grafite depositadas em diferentes substratos, G629052 (A), G634863 (B) e E634811 (C).	34
4.10	Gráfico de medidas IV, de camadas de tinta de grafite depositadas em diferentes substratos, G629052 (A), G634863 (B) e E634811 (C).	35
4.12	Imagem da montagem experimental utilizada durante as medidas de aquecimento.	36
4.13	Gráfico de temperatura, T, ao longo do tempo, t, para três substratos E634811, G629052 e G634863.	37
5.1	Gráfico de valores de resistências medidas para os diferentes materiais, PEDOT:PSS, fluorelastómero com prata e fluorelastómero com grafite.	38

Lista de Tabelas

2.1	Valores de propriedades relevantes de diversos NFs condutores, adaptado de [8].	7
3.1	Valores de resistividade elétrica de alguns metais, adaptado de [9].	19
4.1	Valores das componentes polar e dispersiva e energia superficial dos líquidos de teste utilizados nas medições de ângulo de contacto [10].	25
4.2	Valores dos ângulos de contacto entre os diferentes líquidos de teste e os substratos estudados, medidos à temperatura ambiente.	25
4.3	Valores de energia livre de superfície para os diferente materiais poliméricos estudados.	26
4.4	Valores das componentes polar e dispersiva e energia superficial dos solventes utilizados	28
4.5	Valores de resistência medidos em camadas de PEDOT:PSS depositadas no substrato G634863, do comprimento entre as pontas de prova e da resistividade calculada em $k\Omega/cm$	30
4.6	Medidas de resistência ($R \pm \Delta R$) em ohm, Ω , a amostras de área aproximadamente igual a $1cm^2$	34

Capítulo 1

Introdução

O presente trabalho foi desenvolvido na Universidade de Aveiro e em cooperação com a TMG Automotive em Ponte, Guimarães. O seu principal objetivo era desenvolver um mecanismo de aquecimento integrado em substratos de folhas poliméricas flexíveis. Estas folhas, representadas no anexo A, são fabricadas por extrusão e deposição por processos de processamento de rolo a rolo. Como tal, foi feito um estudo de aplicações eletrónicas em substratos flexíveis, especificamente de condutores flexíveis que possam constituir pistas condutoras para obter o aquecimento dos substratos. A possibilidade de utilização de tintas condutoras revelou-se promissora para este fim, pelo facto de se adaptarem tanto a desenvolvimento de laboratório, como a aplicações de larga escala em processamento por rolos.

Neste sentido, foram estudadas as seguintes tintas: PEDOT:PSS, um polímero condutor utilizado, principalmente, em aplicações de optoeletrónica; um compósito com um fluoroelastómero, dissolvido em 4-metil-2-pentanona, e prata, como aditivo condutor; e outro compósito com a mesma base, mas com grafite como aditivo condutor. O objetivo deste estudo laboratorial era demonstrar que ocorre condução elétrica e aquecimento em camadas depositadas nos substratos disponibilizados.

O estudo de uma resistência de aquecimento flexível engloba-se na área da eletrónica têxtil. Esta, é uma indústria que se define na interceção entre os mercados de têxteis técnicos e de eletrónica de impressão. O mercado dos têxteis técnicos é uma indústria abrangente, englobando todas as aplicações têxteis com necessidades específicas e extraordinárias, que se espera que chegue ao valor de cerca de 175 mil de milhões de dólares a nível mundial em 2020 [11]. Prevê-se que a indústria de eletrónica de impressão chegue ao valor de 10 mil de milhões no mesmo ano [2]. Ambas as indústrias encontram-se, atualmente, em expansão e o desenvolvimento de aplicações como a sugerida aparecem no crescimento natural do número de aplicações disponíveis.

Capítulo 2

Eletrónica flexível e de impressão

Os dispositivos eletrónicos com os quais interagimos diariamente são, maioritariamente, baseados em tecnologia de silício. Esta tecnologia permitiu a criação de inúmeras aplicações, as quais mudaram a forma como interagimos com o mundo que nos rodeia. Estes desenvolvimentos foram permitidos porque o silício é um material com características muito particulares, que permitem o controlo das suas propriedades eléctricas. É um semiconductor porque apresenta valores de condutividade entre 10^{-4} S/cm e 10^4 S/cm , ou seja, entre um estado isolador e um estado condutor.

No entanto, a rigidez do material faz com que este não seja ideal para todas as aplicações. A necessidade de aplicações eletrónicas flexíveis motiva o desenvolvimento de materiais que apresentem as características de condutividade semelhantes a semicondutores e condutores mas com as características mecânicas diferentes, mais flexíveis.

Um dos primeiros trabalhos com sucesso desta área foi feito por Hideki Shirakawa, Alan MacDiarmid e Alan Heeger em 1977 [12], que receberam o prémio Nobel química no ano 2000 porque conseguiram polímeros condutores, que até então eram considerados como apenas isoladores. Nos compostos orgânicos poliméricos deste tipo, os eletrões de valência estão ocupados nas fortes ligações covalentes entre os átomos das moléculas. Estes estados fortemente ligados não permitem o movimento de eletrões, o que significa que normalmente estes compostos têm baixa condutividade. Estes descobriram que a exposição de poliacetileno (CH_x) a vapores de halogénios aumenta a sua condutividade em sete ordens de grandeza. A condutividade observada no caso de poliacetileno só é permitida porque os compostos halogenados criam um buraco na banda de valência removendo um eletrão das orbitais π do composto, representadas na figura 2.1. Esta dopagem aumenta significativamente a concentração de portadores de carga que torna o material próximo de um condutor [12]. Por cada eletrão retirado é formado um portador de carga dentro de um sistema conjugado, que é formado pela sobreposição das orbitais π transversais às ligações do composto, onde a troca de eletrões é facilitada.

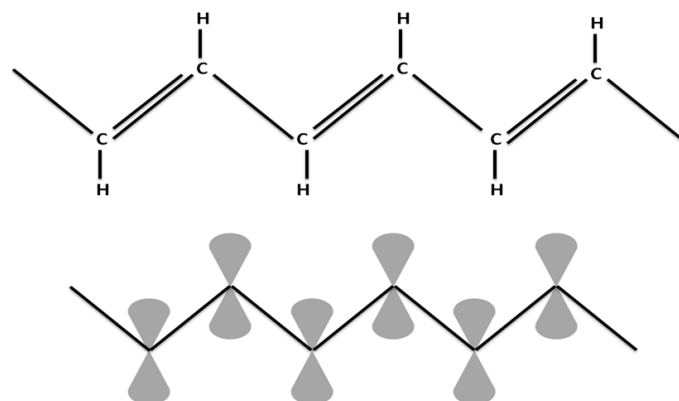


Figura 2.1: Representação esquemática da cadeia polimérica de poliacetileno em cima, e por baixo representação da posição correspondente das orbitais π na mesma cadeia polimérica.

Esta descoberta deu início a uma nova área, a eletrônica orgânica flexível, com a abertura de novas possibilidades para a criação de dispositivos eletrônicos flexíveis. Naturalmente seguiu-se o desenvolvimento de outros polímeros com propriedades semelhantes nos anos seguintes, materiais como o polipirrolo, o politiofeno e a polianilina. [3].

Para além de condutores orgânicos, baseados em polímeros e materiais moleculares, também existem semicondutores orgânicos. Estes semicondutores apresentam um hiato de energia entre as orbitais ocupadas com maior energia e a orbital desocupada com menor energia. A energia deste hiato determina a condução eletrónica, o recurso à dopagem permite a formação de níveis intermédios, num sistema muito semelhantes a semicondutores tradicionais. Alguns exemplos de semicondutores orgânicos incluem pentaceno [13] e poli(3-hexiltiofeno) [14] utilizados na produção laboratorial de transistors.

O desenvolvimento destes materiais já permitiu a criação de transístores de efeito de campo (OFET) e díodo emissores de luz (OLED). As primeiras versões destes dispositivos foram publicadas em 1987, os OFET por Koezuka e colaboradores [15] utilizando um filme fino de politiofeno; e os OLED por C. W. Tang e S. A. VanSlyke, onde foi criada uma dupla camada de filmes finos orgânicos para a recombinação ótica entre portadores de carga [16]. O crescimento da área foi em grande parte alcançado com materiais orgânicos processáveis por solução, que podem ser utilizados juntamente com técnicas de impressão.

Progressos mais recentes permitiram o desenvolvimento de dispositivos com dimensões menores, mais eficientes, mais duráveis e a menores custos, no entanto o desenvolvimento é feito em paralelo com o desenvolvimento dos circuitos em que estão inseridos. Isto implica o desenvolvimento de contactos, ligações, substratos e baterias flexíveis simultaneamente com métodos de processamento e fabrico a larga escala. O conjunto de métodos mais viáveis para a obtenção de circuitos flexíveis a baixo custo é a eletrónica de impressão. Isto porque permitem o fabrico de grandes quantidades de circuitos com a utilização de métodos bem estudados.

Eletrônica de impressão é o nome dado a um conjunto de técnicas de impressão que permitem a criação de dispositivos eletrônicos em substratos flexíveis como papel ou têxteis. Apesar da tecnologia ser ainda recente, o primeiro transistor impresso foi criado em 2003 e em 2005 já foi impresso o primeiro circuito com catorze transistores a uma velocidade de $0,8m/s$ [17]. Estes dispositivos estão em desenvolvimento ou até já aplicados em mercado e têm com valores projetados de vários milhares de milhões de euros. Existem uma variedade de aplicações industriais de eletrônica de impressão, incluindo sensores, empacotamento e identificadores por radiofrequência.

O mercado de eletrônica de impressão é ainda muito recente, e consequentemente com relativamente pouca dimensão, mas é espetável que se desenvolva nos próximos anos. Como se pode ver no gráfico 2.2, um estudo de mercado em 2016 [2] prevê, no período de 2015 a 2021, que o mercado triplice a sua dimensão de 3,0 para 10,2 mil milhões de dólares.

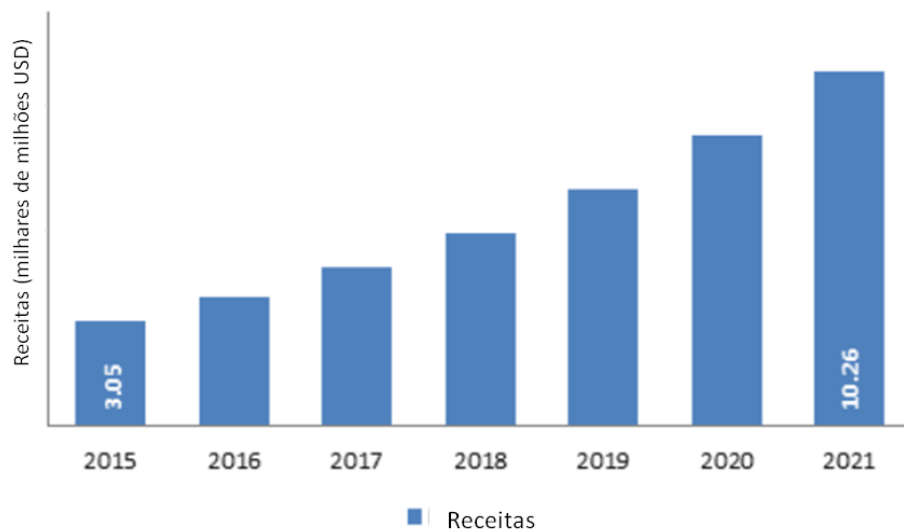


Figura 2.2: Previsões de dimensão de mercado no período 2015 – 2021, adaptado de [2].

Para se conseguir alcançar toda a potencialidade destas técnicas é sempre necessário semicondutores e condutores processáveis por solução para assumir o papel das tintas no processo de impressão tradicional.

2.1 Condutores processáveis por solução

Tanto materiais orgânicos e inorgânicos são utilizados em eletrônica de impressão, mas estes materiais têm de estar disponíveis no estado líquido ou em solução para possibilitar a impressão. Para que um condutor possa ser impresso é necessário que este forme uma

tinta, o que significa que deve ser constituído por uma mistura em solução, contendo principalmente um solvente, que evapore após deposição, e aditivos que irão formar a camada de material depositado. Entre estes aditivos podem estar incluídos componentes para controlar tensão superficial, viscosidade, aderência, textura, cor e, especificamente neste caso, condutividade elétrica. A alteração da condutividade pode ser feita com aditivos que funcionem por dopagem [18] ou por alteração de fase [19]. O processamento de mistura em solução tipicamente envolve três passos: adição dos compostos no solvente apropriado; mistura dos aditivos e matriz polimérica por agitação mecânica ou por ultrassons; e formação do filme por evaporação ou coagulação, seguido de processos de secagem e cura [20].

O processamento desta forma abre possibilidades de aplicações tecnológicas, no entanto existe a necessidade de otimização cuidadosa dos parâmetros de processamento. As limitações destes materiais resultam do método de processamento, fatores como molhabilidade, viscosidade, textura, solubilidade e conteúdo sólido, influenciam a qualidade dos resultados obtidos com o material [17].

Na eletrônica de impressão são necessárias tintas com propriedades elétricas que incluem condutores, semicondutores e isoladores. No contexto específico deste trabalho os mais relevantes serão os condutores porque com estes é possível criar pistas condutoras para aquecimento. Entre os materiais condutores que podem ser processados em tinta estão polímeros condutores como o PEDOT:PSS, compostos de carbono como suspensões de grafeno, nanotubos de carbono ou grafite, e suspensões com partículas metálicas como prata.

2.1.1 PEDOT:PSS

PEDOT:PSS, poli(3,4-etilenodioxitiofeno) - poli(estireno sulfonato) é um polímero condutor conjugado, constituído por PEDOT, derivado de politiofeno, e produzido por polimerização do monómero bicíclico 3,4-etilenodioxitiofeno, que é misturado com politestireno, e ácido sulfônico, PSS, cuja estrutura molecular está representada na figura 2.3. O PEDOT é o componente condutor porque, quando dopado com PSS, permite condução elétrica tridimensional através de transporte de carga ao longo das cadeias poliméricas, no entanto este polímero apresenta baixa solubilidade. A solubilidade é uma propriedade essencial para a produção de estruturas por impressão e assim a adição do componente PSS, permite ambas, a dopagem do PEDOT, e a dissolução em água ou outros solventes orgânicos, logo processamento em solução [3].

É possível aumentar a condutividade do composto através de dopagem secundária com dietilenoglicol, DEG, [21] ou por tratamento térmico [22].

As principais vantagens deste tipo de composto são dopagem reversível, boa estabilidade ambiental e química e um hiato energético pequeno. Juntas, estas características permitem criar camadas com elevada condutividade, transparentes na região de luz visível, elevada

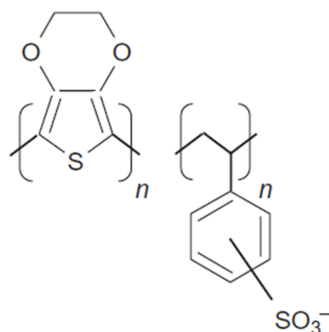


Figura 2.3: Representação da estrutura molecular dos monómeros de poli(3,4- etilenodioxítiofeno), PEDOT e poli(estireno sulfonato), PSS, adaptado de [3].

flexibilidade e térmicamente estáveis, que já são aplicadas nas áreas de optoeletrônica e bioengenharia.

2.1.2 Compostos de carbono

Condutores baseados em carbono significa, neste contexto, aditivos condutores inseridos numa matriz isoladora que permite incorporar as restantes propriedades relevantes. De forma a ser considerado processável por solução, os aditivos considerados têm de estar na forma de partículas coloidais ou dissolvidos num líquido. Os compostos de carbono utilizáveis como aditivos condutores em tintas são: grafite coloidal, negro de fumo, nanotubos de carbono e folhas de grafeno. Os nanotubos de carbono e grafeno estão atualmente a tomar grande popularidade devido à sua elevada condutividade e estabilidade com baixas frações de volume de aditivo. No entanto, devido à relativa imaturidade da tecnologia, não entraram em muitas aplicações diretas de mercado. Por outro lado, partículas de grafite e negro de fumo, NF, existem atualmente e já são utilizados há algum tempo como aditivos condutores para polímeros.

Grafite coloidal, ou tinta de carbono, é o nome dado a partículas de grafite cristalina com dimensões reduzidas, tipicamente alguns nanómetros. O negro de fumo é uma forma amorfa de carbono semelhante a grafite desordenada e é produzido por combustão incompleta de hidrocarbonetos aromáticos. A rotura das ligações $C-H$ a alta temperatura leva a formação de agregados de carbono com uma estrutura de anéis hexagonais que se ligam entre si formando uma rede cristalina com três ou quatro camadas de espessura. Estas partículas juntam-se, formando aglomerados semiordenados ligados por forças de Van der Waals [8].

Na tabela 2.1 estão apresentadas alguns exemplos de compostos de grafite disponíveis no mercado, bem como as suas propriedades relevantes. Estas propriedades incluem, para além do tamanho médio das partículas em nanómetros; a área de superfície externa to-

tal do material, que pode ser calculada; por absorção de gás (azoto) pelo método BET (Brunauer, Emmett and Teller), absorção de dibutil ftalato (DBP), que mede as forças de interação/atração entre partículas; e a percentagem de voláteis medida pelo peso perdido após o material ser aquecido durante sete minutos a $950^{\circ}C$ numa atmosfera inerte. A área de superfície, nestes compostos, está relacionada com a condutividade de forma exponencial, ou seja, quanto maior for a área de superfície e porosidade, maior é a condutividade do compósito final. A absorção DBP indica maior estruturação do granulado, que influencia a condução à semelhança da área de superfície, e a volatilidade é importante porque o material libertado é resultante dos grupos oxigenados na superfície dos NFs que influenciam a dispersão das partículas nas soluções finais.

Tabela 2.1: Valores de propriedades relevantes de diversos NFs condutores, adaptado de [8].

Nome	Diâmetro (<i>nm</i>)	Área de absorção superficial de azoto (m^2/g)	Absorção DBP ($cm^3/100g$)	Voláteis (%)
Black Pearls 2000	12	1500	330	2,0
Vulcan XC72	30	254	178	1,5
Vulcan PA90	20	140	116	1,5
Elftex TP	20	130	98	1,5
Vulcan P	20	140	116	1,4

Estes materiais são mais frequentemente processados por mistura de granulados e extrusão em polímeros. Para serem utilizados como tintas têm de ser inseridos, como aditivos, numa solução que promova a aderência aos substratos. O fator mais relevante na utilização de aditivos condutores em tintas é a dispersão uniforme do material na tinta para que se forme uma rede contínua por todo o material. Para este fim existem duas propriedades importantes a considerar: o tamanho das partículas condutoras e a sua dispersão na tinta. A relevância do tamanho das partículas advém da dependência da condutividade da tinta com o aumento área de contacto entre partículas dentro da rede condutora. Quanto menor for a granometria das partículas, maior é a área superficial de contacto entre partículas para um mesmo volume de aditivo e, conseqüentemente, maior a facilidade de transporte de carga na rede. Quanto à dispersão na tinta, este tipo de partículas tendem a formar aglomerados que minimizem a área superficial total da rede num fenómeno chamado agregação. Esta agregação dificulta a formação de uma rede que se expanda por todo o material. Por esta razão é necessário adicionar agentes dispersantes que impeçam a aglomeração [23].

2.1.3 Partículas de prata

O processamento de tintas com partículas de prata pode ser feito de forma semelhante às tintas de carbono devido às semelhanças entre a dispersão das partículas na tinta, com

a diferença de que a condutividade elétrica em metais tende a ser mais elevada do que em compostos de carbono. As nanopartículas metálicas são fabricadas utilizando duas abordagens diferentes: *top-down* e *bottom-up*. A abordagem *top-down* envolve quebrar blocos metálicos maiores em partículas sucessivamente mais pequenas por erosão mecânica, abrasão por laser, choque térmico, excitação por plasma e eletroexplosão de fios metálicos. Na abordagem *bottom-up*, as nanopartículas são formadas por agregação de íões precursores do metal em questão. As maiores dificuldades na formação de nanopartículas metálicas são a obtenção das partículas com tamanho uniforme e elevado grau de pureza [24].

Existem outras alternativas na formação de soluções com aditivos condutores metálicos como por exemplo usando nanofios de cobre ou prata [25], que já foram utilizados para aumentar condução em compósitos poliméricos. No entanto estes materiais são mais difíceis de sintetizar e combinar com técnicas de impressão. Uma outra alternativa para a utilização de tintas baseadas em nanopartículas de prata é a utilização de tintas reativas [26]. Esta proposta permite circundar os problemas de dispersão das partículas na tinta e de agregação nos invólucros ou por coagulação. Para o fazer, a prata estaria sob a forma de complexos e seria metalizada apenas após deposição por evaporação dos complexos onde está inserida.

2.2 Técnicas de impressão

Tipicamente são utilizadas técnicas de impressão com um grau de maturidade avançado como inkjet, impressão em tela ou impressão por rolo, desde que permitam a criação de padrões com as dimensões e precisão desejados. Dependendo da aplicação pode ser necessário padrões com precisão na ordem dos micrómetros, neste caso a técnica de impressão utilizada têm de ser cuidadosamente desenvolvida para servir a aplicação. Este é o caso da criação de circuitos complexos para aplicações como etiquetas de identificação por radiofrequência, OLEDs ou células fotovoltaicas. Outras aplicações como papel eletrónico, impressão de circuitos em papel, ou sensores e atuadores flexíveis podem não precisar de tanta precisão e ser desenvolvidos com equipamentos comuns em mercado.

O primeiro passo para obter estas estruturas é o desenvolvimento de processos industriais de manufatura de condutores elétricos flexíveis que exibam boa robustez mecânica e condutividade elétrica. Vários processos foram estudados para formar estruturas eletrónicas bidimensionais flexíveis, os mais atrativos entre estes foram as técnicas de impressão directa nos substratos com tintas condutoras processáveis por solução. Estas técnicas permitirão a criação de circuitos, inicialmente muito simples mas que irão aumentar a sua complexidade com o tempo, e que têm a potencialidade de abrir aplicações novas. Atualmente, para além de ser possível imprimir simples circuitos em papel ou têxteis é também possível criar circuitos complexos com vários transístores que realizem tarefas complexas [27] ou camadas ativas juntamente com os circuitos necessários para formar células solares [28].

A impressão implica a transferência de tinta para um substrato e forma precisa, o que permite o controlo da quantidade de tinta transferida e do padrão desejado. Por oposição, técnicas como pintura por pincel, spray ou por mergulho não são consideradas impressão porque tradicionalmente não têm controlo sobre o padrão formado. As técnicas de impressão que permitem imprimir pistas condutoras são impressão por jato de tinta, impressão de tela e impressão por rolos, sendo que a última tem mais interesse a nível industrial.

2.2.1 Impressão de jato de tinta

Uma impressora de jato de tinta funciona pela libertação de tinta gota a gota nos substratos. A resolução do padrão é dada pela densidade de pontos (*dots per inch*, dpi) que a impressora é capaz de produzir. Impressoras deste tipo têm a capacidade de obter elevada resolução, até 1200 dpi com gotas com diâmetros de cerca de $50\ \mu\text{m}$ a $60\ \mu\text{m}$ [17]. Recentemente, impressoras com a capacidade de escolher a tinta utilizada, tornaram-se disponíveis industrialmente [28]. Este é um método de não contacto porque a tinta é libertada para o espaço entre a cabeça da impressora e o substrato.

O funcionamento de uma impressora de jato de tinta pode ser feito baseado em dois princípios, que estão representados na figura 2.4. A diferença está na forma como o controlo da deposição é feito. No método de jato contínuo a gota de tinta é gerada na saída da impressora por aquecimento da tinta e consequente aumento de pressão. Imediatamente após ser libertadas as gotas são carregadas eletricamente, o que permite o controlo da deposição por deflexão das gotas para o substrato. As restantes são captadas e voltam ao reservatório. O método de jato intermitente funciona por compressão de uma válvula piezoelétrica que liberta a gota apenas quando é necessário [29].

A possibilidade de ser carregada eletricamente é dada na gota através de um aditivo introduzido na tinta. A adição de aditivos deste tipo pode influenciar as propriedades elétricas finais da tinta, o que pode constituir um entrave à utilização deste tipo de impressora. Por esta razão, e por desperdiçarem menos tinta, as impressoras com controlo de jato de tinta intermitente tornam-se mais desejáveis.

A espessura das camadas obtidas após deposição, d , depende da concentração de material sólido na tinta, c , da densidade do material final, ρ , do volume de cada gota dispensada, V_g e da densidade de gotas por centímetro quadrado, N_g , da seguinte forma [28]:

$$d = N_g V_g \frac{c}{\rho} \quad (2.1)$$

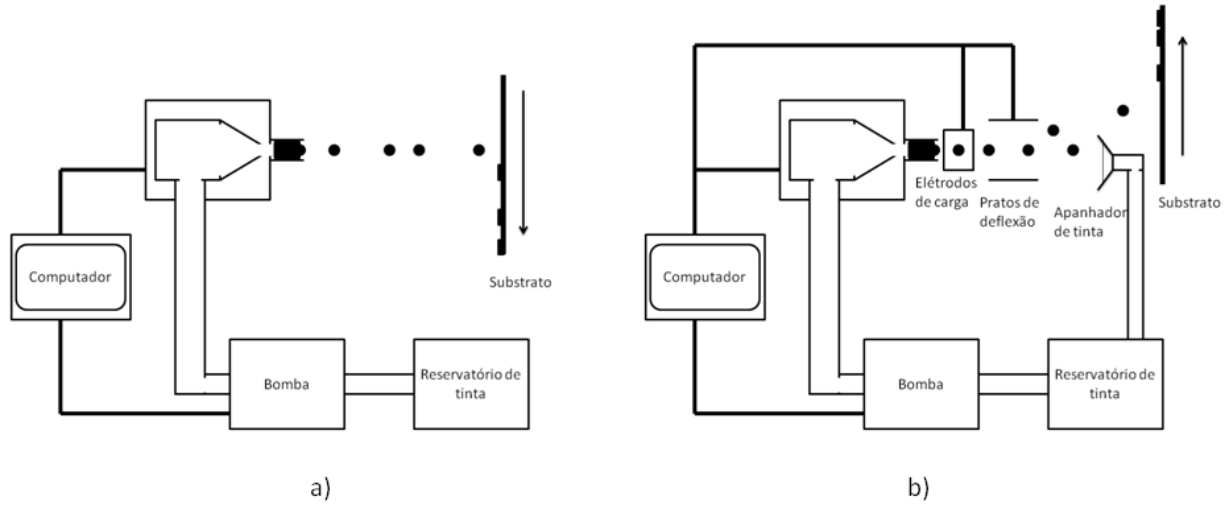


Figura 2.4: Representação esquemática do funcionamento de uma impressora de jato de tinta. a) Impressora de jato intermitente. b) Impressora de jato contínuo.

2.2.2 Impressão de tela

Um método que permite a formação de camadas mais espessas e sem perda de tinta é impressão de tela, neste a espessura é dada por [28]:

$$d = V_{screen} k_p \frac{c}{\rho} \quad (2.2)$$

onde V_{screen} é o volume teórico de tinta depositada, calculado pela espessura da tela, e k_p é a razão experimental de deposição. As espessuras obtidas por este método encontram-se entre 10 a 500 μm [29].

O método envolve a utilização de uma tela impermeável com o padrão desejado desenhado em zonas permeáveis. A tinta é depositada no substrato pela passagem de um rodo sobre a tela que força a tinta a passar nas zonas definidas do padrão e a espessura de tinta é definida pela distância do rodo ao substrato e pela pressão aplicada. Este método pode também ser utilizado num sistema de rolos, como representado na figura 2.5. Neste caso é utilizado um cilindro com a gravação do padrão para depositar a tinta com um rodo no interior.

A impressão de tela já foi utilizada em manufatura de larga escala para imprimir condutores flexíveis em circuitos eletrônicos e em teclados [28]. A vantagem da utilização deste método é que permite a impressão de padrões sobre superfícies lisas e curvas.

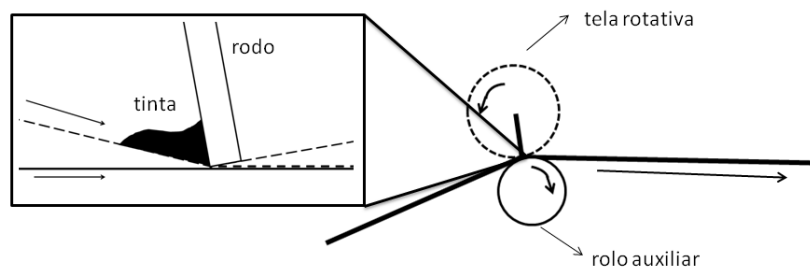


Figura 2.5: Representação esquemática da técnica de impressão de tela em rolos.

2.2.3 Impressão por rolo

Impressão por rolo descreve o processo de fabrico que inclui um conjunto de técnicas de impressão e revestimento num substrato longo que pode ser enrolado num rolo. As técnicas de revestimento distinguem-se das técnicas de impressão pela capacidade de padronizarão. Enquanto as técnicas de impressão permitem a criação de padrões, as técnicas de revestimento permitem apenas a formação de camadas uniformes ao longo do substrato. A vantagem do revestimento é que, apesar de não ter controlo bidimensional na superfície do substrato, o controlo e abrangência de espessuras é normalmente superior.

Dois exemplos de técnicas de revestimento são: revestimento por laminação e revestimento por ranhura de tinta [29], estes estão representados na figura 2.6. Revestimento por laminação é um procedimento onde é utilizado uma lâmina para uniformizar a tinta sobre um substrato em movimento. Durante este processo, um reservatório de tinta colocado antes da lâmina, deposita a tinta no substrato à medida que o substrato desliza nos rolos. Posteriormente a tinta é espalhada com a lâmina, o que resulta numa camada uniforme de tinta sobre todo o substrato. No caso de revestimento por ranhura de tinta, a tinta é depositada com a utilização de uma bomba que empurra a tinta por dentro de uma ranhura e a espessura de tinta depositada é controlada pela velocidade de saída de tinta e do substrato. Em ambas estas técnicas as propriedades da camada depositada final dependem grandemente das características da tinta utilizada.

As técnicas de impressão com a utilização de rolos incluem: impressão de tela em rolo, impressão de gravura e flexografia. A técnica de impressão em rolo foi descrita da secção 2.2.2 e envolve a utilização de um cilindro padronizado através do qual a tinta é depositada.

Impressão em gravura é uma técnica simples na qual é utilizado um cilindro de gravação com o padrão cravado, este é mergulhado na tinta e entra em contacto direto com o substrato, no qual deixa o padrão marcado. A espessura e uniformidade da tinta é controlada ainda no rolo por uma lâmina. Uma versão mais complexa de impressão por rolo com a utilização de rolos gravados é flexografia. Neste, o rolo não é diretamente mergulhado na tinta, esta é depositada no cilindro com a utilização de um rolo intermédio. A acres-

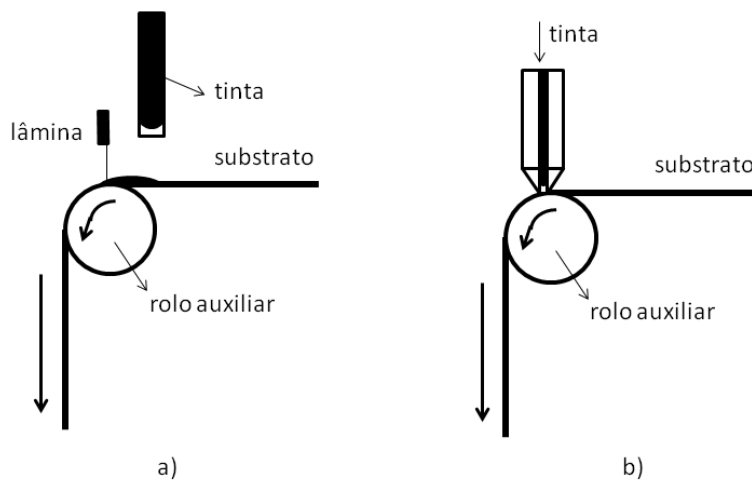


Figura 2.6: Representação esquemática das técnicas de revestimento num sistema roll-to-roll, em a) representado a técnica de revestimento por laminação e em b) a técnica de revestimento por ranhura de tinta.

cida complexidade do método é compensada pelo ganho em precisão do padrão impresso. Ambas estas técnicas encontram-se representadas na figura 2.7.

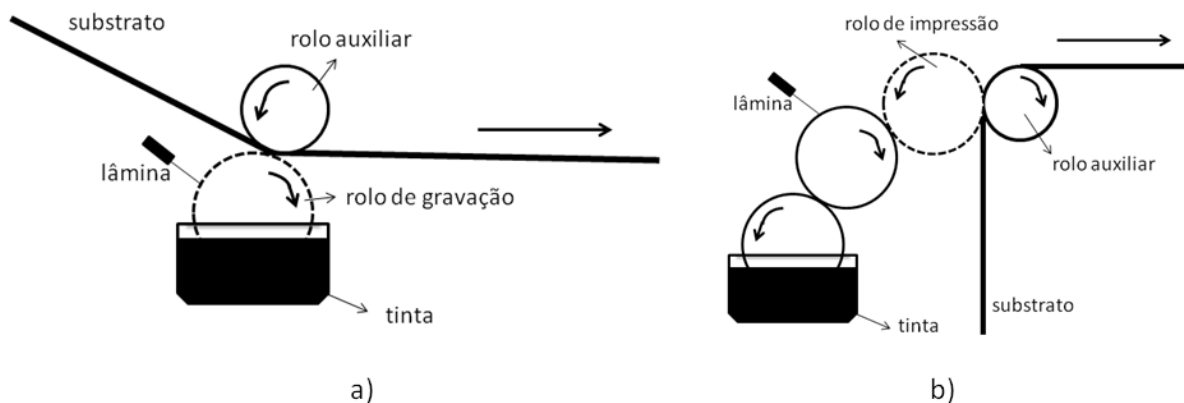


Figura 2.7: Representação esquemática de duas técnicas de impressão em sistemas de rolos, em a) o método de impressão em gravura e em b) o método de flexografia.

Dependendo da tinta, padrão e estrutura desejados algumas destas técnicas serão mais indicadas do que outras e possivelmente pode até ser necessário utilizar múltiplas técnicas seguidas para a obtenção do produto final. Apesar de poder ser possível realizar vários procedimentos simultaneamente, a forma mais indicada para evitar erros nos produtos é enrolar o material num rolo após o final de um processo e reintroduzir o rolo no procedimento seguinte.

2.3 Aplicação em sistemas de aquecimento automóvel

Atualmente, os sistemas de aquecimento em automóveis englobam sistemas de ar condicionado, aquecedores elétricos de ambiente e bancos. Para além do conforto dos passageiros, é fundamental o controlo de temperatura no habitáculo pois esta influencia a segurança dos passageiros. No caso de temperaturas altas ou demasiado baixas, o estado físico e a concentração do condutor são afetados. Estudos sobre a segurança e o estado mental do condutor indicam que a concentração é mais elevada à temperatura ambiente de 20°C e uma variação de $\pm 15^{\circ}\text{C}$ pode reduzir a eficiência de resposta em 35% [4]. Por estas razões, é esperado que o mercado de aquecimento em automóveis atinja o valor de 21 mil de milhões de dólares americanos em 2022, mantendo o crescimento atual de 7.9% [30].

Um dos sistemas mais utilizado é o ar condicionado onde estão combinadas várias funções, entre as quais a recirculação do ar, o aquecimento ou arrefecimento do ambiente, o controlo a humidade, a pressão, o ruído e a limpeza do ar. Por estas razões constitui um componente importante nos veículos modernos, de tal forma que já é considerado um componente essencial. As funções de controlo de temperatura no ar condicionado são feitas por um compressor ligado ao motor do veículo. Com o desenvolvimento de motores elétricos esta solução não é viável pois é ineficiente e outras soluções de aquecimento devem ser encontradas. Uma opção, é através de resistências de aquecimento integradas no habitáculo automóvel, com circulação do ar por correntes de convecção.

Neste tipo de resistências é pretendido que se aqueça as superfícies do interior do habitáculo automóvel (bancos, tablier, etc...). O aquecimento é feito por dissipação de energia por efeito de Joule. Neste caso, para uma dada resistência, a potencia, P , é dissipada sob a forma de calor, e é dada em função da diferença de potencial aplicada, U , e a corrente que atravessa a resistência, I , por $P = UI$. A diferença de potencial é, normalmente, DC e é definida pela bateria do automóvel, enquanto que a corrente irá depender do valor da resistência elétrica, R . Esta relação é definida considerando a lei de Ohm, em que $U = RI$, e a potencia dissipada fica:

$$P = \frac{U^2}{R} \quad (2.3)$$

A distribuição de calor no material aquecido é descrita pela equação da difusão de calor. Nesta situação é considerada a condutividade térmica, k , invariável em todas as direções sendo escrita por [31]:

$$c \frac{\partial T}{\partial t} = k \vec{\nabla}^2 T + H \quad (2.4)$$

Onde c é a capacidade térmica, H é a geração de calor e T é a temperatura. A esta relação devemos adicionar outro termo relativo às perdas de calor na superfície. As perdas de calor para o ar por condução ocorrem numa pequena região do ar junto à zona à

resistência de aquecimento de espessura, d , e dependem da área de contacto, A , e da diferença de temperaturas, ΔT entre o material e o ambiente:

$$Q = -kA \frac{\Delta T}{d} \quad (2.5)$$

A variação de temperatura do material aquecido, admitindo que o calor descrito anteriormente é distribuindo uniformemente por toda área aquecida, é descrita pela seguinte equação:

$$c \frac{dT}{dt} = \frac{U^2}{R} - kA \frac{T - T_{amb}}{d_{ar}} \quad (2.6)$$

Por esta equação, é espectável que a temperatura das amostras suba até que o valor da potência fornecida, $\frac{U^2}{R}$ seja igual à energia perdida para o exterior por unidade de tempo, $kA \frac{T - T_{amb}}{d_{ar}}$, onde a variação de temperatura passa a ser zero e o seu valor estabiliza.

O equilíbrio termodinâmico da cabine de um automóvel está representada na figura 2.8 e envolve o efeito da radiação incidente, Q_r , de correntes de convecção, Q_c , e aquecimentos internos, Q_i . Os sistemas de ar condicionado funcionam por influencia de correntes de convecção, Q_c , e a outra possibilidade para o aquecimento discutida (sistemas de resistências de aquecimento na cabine) funciona por aquecimentos das superfícies internas do veículo, Q_i .

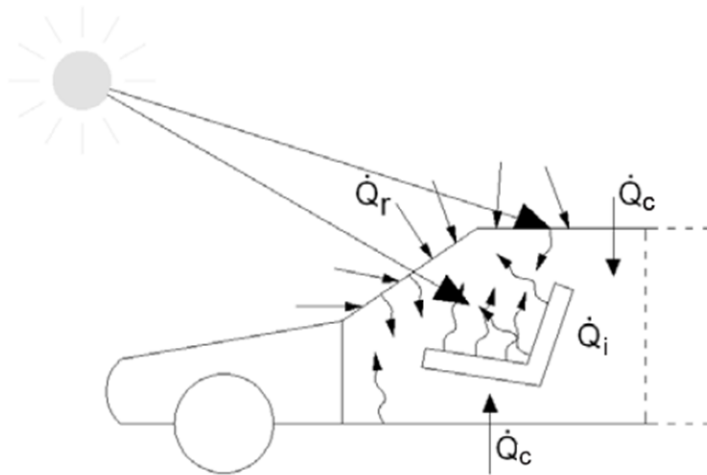


Figura 2.8: Representação das transferências de calor num automóvel, adaptado de [4]

Aquecimento por influência do ar circulante é diferente de aquecimento das superfícies. Ao aquecer o ar e direcioná-lo a homogeneização da temperatura é mais rápida, enquanto que, ao aquecer as superfícies o calor entra em contacto mais directo com os passageiros.

Capítulo 3

Transporte de carga

O ponto essencial na formação de tintas condutoras são os aditivos utilizados para permitir o transporte de carga. Na secção 2.1 foram apresentados vários condutores processáveis por solução, incluindo o polímero PEDOT:PSS, compostos de carbono e partículas metálicas. O transporte de carga nestes materiais funciona por mecanismos diferentes e apresentam condutividades que podem ir desde 80 S/cm , para o caso de algumas camadas de PEDOT:PSS, até 738 S/cm para algumas tintas de prata [21][23].

No caso de polímeros condutores e dentro dos compostos de carbono o transporte de carga é feito em sistemas conjugados das orbitais transversais às ligações químicas, e por dopagem de portadores de carga. Se forem adicionadas micropartículas condutoras, metálicas ou de grafite, a condução elétrica é feita maioritariamente por condução metálica dentro das partículas mas limitado pelos fenómenos de transição dos eletrões entre partículas.

3.1 Sistemas conjugados

O poliacetileno discutido na secção 2, permitiu a descoberta de condução em polímeros, no entanto, é sensível ao contacto com o ambiente e difícil de sintetizar [3]. Desde 1977 foram feitos vários avanços na tecnologia de polímeros condutores, nomeadamente, na exploração de materiais com menor degradação às condições ambientais.

O estado em que são sintetizadas estes materiais tendem a ser isolantes porque não existem cargas livres para realizar o transporte de energia elétrica. No caso de alguns polímeros, como no caso do PEDOT, para aumentar a condução significativamente é necessário realizar dopagem de portadores de carga. À semelhança de semicondutores inorgânicos, a dopagem pode ser feita de duas formas: dopagem do tipo-p e do tipo-n, se forem acrescentadas portadores de carga positivos ou negativos, respetivamente. Esta dopagem é feita nos sistemas interatômicos de orbitais π das ligações.

Por estarem a um nível mais baixo de energia as orbitais ligantes π estão ocupadas por eletrões, no entanto da interação entre eletrões das orbitais $2p$ também resultam orbitais não ligantes representadas por π^* , que no estado fundamental da molécula, não se encontra ocupado. Neste estado de ligação as orbitais π são portanto chamadas orbitais moleculares ocupadas de maior energia (HOMO, *Highest Occupied Molecular Orbital*) e as π^* orbitais moleculares desocupadas de menor energia (LUMO, *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*). A condução elétrica é feita quando um eletrão passa para a orbital LUMO e pode deslocar-se ao longo do material.

Nestes materiais, as ligações covalentes duplas formam-se alternadamente com ligações simples entre átomos de carbono. Nestas ligações, duas das três orbitais p originais de cada átomo, juntamente com a orbital s , e formam orbitais híbridas sp^2 . Estas podem participar na ligação σ entre os átomos enquanto que as orbitais p não híbridas de cada um dos átomos sobrepõem-se formando a orbital molecular π da ligação dupla. Na figura 3.1 estão representadas as orbitais híbridas sp^2 de um átomo de carbono e o conjunto das ligações σ e π que formam a ligação dupla entre os átomos.

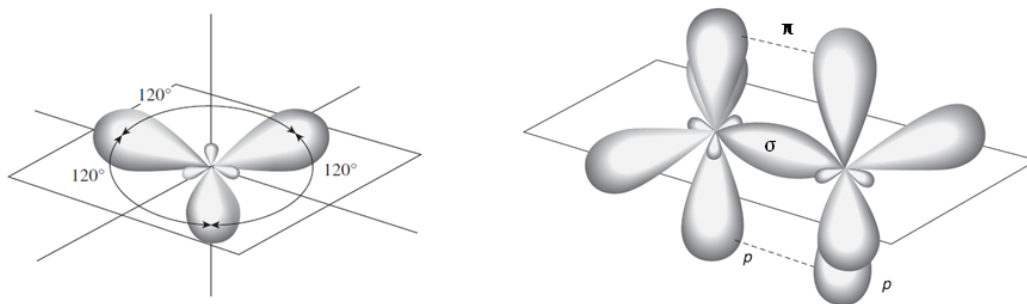


Figura 3.1: Representação das orbitais híbridas sp^2 e da ligação σ entre dois átomos de carbono, adaptado de [5].

A hibridização sp^n ($n = 1, 2, 3$) ocorre porque a diferença de energia entre as orbitais $2s$ e $2p$ no átomo de carbono é menor do que a energia de ligação entre átomos. Por esta razão, quando os átomos se ligam, as orbitais misturam-se formando as orbitais híbridas. No caso específico de $n = 2$ duas orbitais $2p$ juntam-se à $2s$ criando a possibilidade de formar três ligações no plano xy com 120° entre elas. Quando se formam ligações simples e duplas alternadamente entre vários átomos de carbono, como é o caso de cadeias aromáticas, as orbitais π moleculares formadas ao longo da estrutura sobrepõem-se formando um complexo que se alonga sobre toda a molécula. Nestes sistemas conjugados a troca de eletrões entre átomos é facilitada. O facto das orbitais estarem deslocalizadas ao longo de toda a molécula permite aos eletrões ter uma grande liberdade de movimento ao longo do sólido.

Um exemplo de uma estrutura formada por este fenómeno é a molécula de benzeno, representada na figura 3.2. Nesta figura podemos observar a estrutura hexagonal formada

pela ligação de 6 átomos de carbono com as orbitais p representadas em cada um dos átomos e o sistema ligante de orbitais π sobrepostas deslocalizadas sobre toda a molécula.

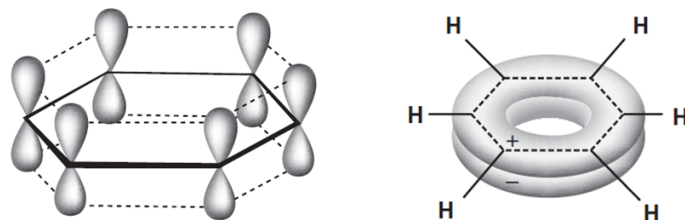


Figura 3.2: Representação de uma molécula de benzeno com as orbitais p transversais e do sistema conjugado de orbitais π formado em toda a molécula, adaptado de [5].

Outros exemplos de sistemas conjugados conhecidos são a grafite e nanotubos de carbono, no entanto, nestes materiais não é necessário dopagem para aumentar condutividade. Como representado na figura 3.3, estes materiais são constituídos por anéis de carbono semelhantes ao benzeno ligados pelas arestas de forma a formar redes hexagonais bidimensionais. Na grafite, forma-se uma estrutura tridimensional através do empilhamento de diferentes folhas e nos nanotubos, uma folha bidimensional de átomos de carbono enrola-se sobre si mesma formando tubos. Nestes materiais as interações entre orbitais π expandem-se sobre todo o sólido, na direção planar às camadas, como explicado anteriormente, e também na direção normal ao plano de anéis de carbono. Na direção planar a conjugação ocorre pelos fenómenos descritos, mas na direção normal a interação entre camadas ocorre por forças de van der Waals. A resultante sobreposição de orbitais leva a formação de bandas que permitem a condução elétrica. Na grafite a condutividade é de $7.1 \times 10^2 \text{ S/cm}$ [6] e em nanotubos de carbono pode ir até $1 \times 10^2 \text{ S/cm}$ [32].

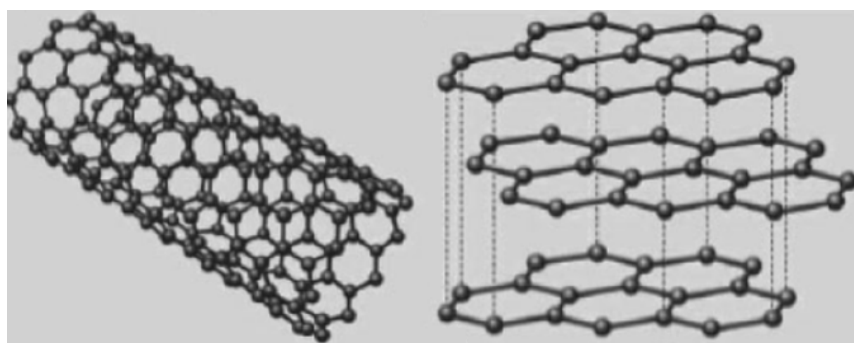


Figura 3.3: Representação esquemática da estrutura tridimensional de nanotubos de carbono e de camadas de grafite, adaptado de [6]

Também existem sistemas conjugados em cadeias poliméricas, como é o caso de PEDOT. Neste caso, no estado intrínseco é um isolante porque as carga dos eletrões esta ligada em zonas localizadas e a condutividade geral é muito baixa. Para obter condução elétrica

nestes sistemas é necessário criar portadores de carga através de dopagem. A dopagem nestes sistemas é feita quando espécies químicas reagem com as cadeias por oxidação, no caso de dopagem do tipo-p, e redução no caso de dopagem do tipo-n [3].

Para o PEDOT:PSS, o agente dopante principal é o PSS, mas também pode ser feita dopagem secundária com solventes orgânicos, como dimetil sulfoxido (DMSO), dimetil-formamida(DMF) e tetrahidrofurano (THF) [33], que reagem com a cadeia polimérica, oxidando as terminações. No estado oxidado é uma carga positiva (buraco) que depois é conduzida ao longo das cadeias e entre cadeias de sistemas conjugados por recombinação dos elétrons com os núcleos dos átomos adjacentes [34].

3.2 Sistemas metálicos

A condução em sólidos metálicos é feita por outros mecanismos porque a ligação metálica não tem os elétrons localizados nas ligações covalentes como os sistemas descritos anteriormente. Uma das primeiras teorias para a descrição de condutividade em metais foi a teoria de Drude-Lorentz, onde os elétrons eram considerados livres e independentes. Elétrons livres significa que são desprezadas as interações entre os elétrons e a rede cristalina do sólido, e apenas são considerados os efeitos de defeitos na rede para contribuir para a resistência ao seu movimento. Independentemente, por outro lado, significa que são desprezadas as interações entre elétrons. Esta aproximação permitiu encontrar uma justificação para a relação entre a corrente, \vec{J} , e a tensão aplicada, \vec{E} , conhecida como lei de Ohm:

$$\vec{J} = \sigma \vec{E} \quad (3.1)$$

A quantidade σ é a condutividade elétrica e depende diretamente do número de portadores de carga, n , e da mobilidade, μ , dos mesmos, pela relação $\sigma = n\mu$. Para a descrição microscópica da condutividade metálica são apenas considerados elétrons com uma energia ΔE em torno da energia de Fermi, os elétrons nos níveis mais profundos não permitem a alteração do seu estado quântico por causa dos níveis adjacentes estarem ocupados e as transições serem proibidas pelo princípio de Pauli.

Os estados considerados incluem as orbitais de valência superiores dos átomos da rede e a sobreposição de estados próximos leva à formação de bandas eletrônicas de condução. No caso da prata, a camada de valência possui um elétron no estado $5s^1$, e a sobreposição dos estados de átomos vizinhos leva à formação de uma banda de condução $5s$ meia preenchida por portadores de carga.

Num metal a densidade de portadores de carga não depende da temperatura, então as variações de condutividade com temperatura devem-se apenas à alteração da mobilidade. Definindo resistividade elétrica, ρ , como o inverso da condutividade, $\rho = \frac{1}{\sigma}$, esta é dada por:

$$\rho = \rho_T + \rho_R \quad (3.2)$$

Onde, ρ_T representa apenas a dependência com a temperatura e ρ_R é a resistividade residual causada por defeitos residuais na rede. Na realidade, a interação com a rede não é desprezável para os fenômenos de condução em metais e à medida que a energia térmica aumenta, o efeito das oscilações na rede tornam-se mais evidentes. Assim, a resistividade em metais aumenta com a temperatura devido à redução de mobilidade advinda da interação entre os portadores de carga e a estrutura cristalina. Ainda assim, à temperatura ambiente, os metais estão entre os materiais com menor resistividade elétrica, na ordem de $10^{-8} \Omega/m$ como se pode ver na tabela 3.1.

Tabela 3.1: Valores de resistividade elétrica de alguns metais, adaptado de [9].

Material	Resistividade (Ω/m)
Prata	$1,59 \times 10^{-8}$
Cobre	$1,68 \times 10^{-8}$
Ouro	$2,21 \times 10^{-8}$
Alumínio	$2,65 \times 10^{-8}$
Ferro	$9,61 \times 10^{-8}$

3.3 Partículas condutoras

Os mecanismos de condução descritos anteriormente caracterizam a condução elétrica nos metais e em sistemas conjugados, no entanto, para descrever o transporte de carga em materiais com aditivos, como tintas, não são suficientes para caracterizar a condução observada. Nestes sistemas a condução é feita por micropartículas dispersas, o que significa que, ao contrário de sólidos uniformes, não existe uma estrutura condutora contínua em todo material. A condução é feita por um esqueleto condutor dispersado numa matriz isoladora.

Naturalmente, nestes casos, a condutividade depende da fração de volume ocupada pelas partículas condutoras, entre outros fatores. Para baixas concentrações, as partículas não estão suficientemente próximas para que haja transporte de carga entre elas e quando a fração de volume tende para 100% a condutividade irá tender para o valor do aditivo puro. Entre estes extremos existe um valor de concentração de partículas para o qual ocorre um aumento repentino da condutividade. Este valor ocorre quando a concentração passa a ser suficiente para que se forme um caminho contínuo que ligue todo o volume do material e permita a condução. Este valor de fração de volume é chamado concentração crítica e define a alteração de fase que ocorre nestes sistemas entre isolador e condutor. Assim para que se obtenha uma tinta condutora é necessário que a concentração de aditivo condutor seja superior à concentração crítica.

A concentração crítica em tintas, pelo facto de serem processadas em solução, é definida após a evaporação do solvente, quando o material se encontra nas condições finais. Nestas condições, a condutividade, σ , da camada depositada é dada em função da fração de volume de aditivo, ϕ , por [19]:

$$\sigma = \sigma_0(\phi - \phi_c)^n \quad (3.3)$$

Nesta equação σ_0 é a condutividade do aditivo sólido, considera-se $7,1 \times 10^4 \text{ S/m}$ no caso da grafite e $6,3 \times 10^7 \text{ S/m}$ para a prata, ϕ_c é a fração de volume crítica e n é o expoente de condutividade, que depende do sistema aditivo-matriz estudado. Estes valores dependem da dimensão e estrutura das micropartículas utilizadas, bem como das características do material matriz e normalmente são determinados experimentalmente.

A dependência com as dimensões dos aditivos já foi evidenciada por estudos prévios [7]. Neste caso estudaram a diferença entre três estruturas de carbono: nanotubos com paredes múltiplas (MWNT), negro de fumo (NF) e grafite dispersadas numa resina éster de cianato, cujos resultados estão apresentados na figura 3.4.

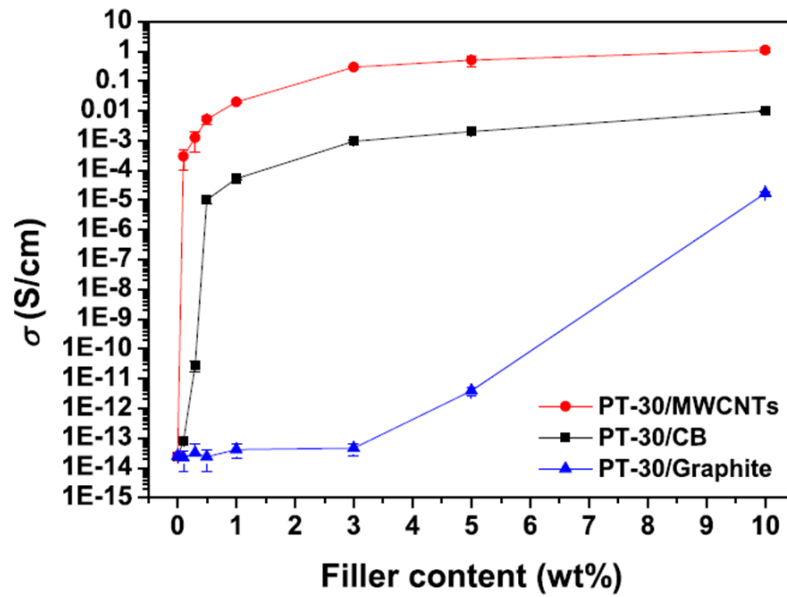


Figura 3.4: Gráfico da condutividade versus conteúdo de aditivos em %p/p para diferentes compostos de carbono (nanotubos, NFs e grafite), adaptado de [7]. Na legenda da figura CB é uma sigla para *carbon black*, o inglês para NF.

É evidente pela figura que as diferenças de estrutura do aditivo influenciam a condutividade do material, sendo a principal distinção a razão entre a área e o volume dos aditivos. Isto ocorre porque tubos longos e plaquetas largas têm uma maior probabilidade de entrar em contacto com outras partículas do que esferas perfeitas, para o mesmo volume

ocupado. Para os NFs apresentados na tabela 2.1, o aditivo que apresentaria menor ϕ_c e, consequentemente mais indicado, seria o *Black Pearls 2000* porque apresenta a maior área de superfície por grama, $1500 \text{ m}^2/\text{g}$.

Uma relação para estimar o volume crítico em micropartículas (metálicas ou NFs) pode ser calculada considerando que a alteração de fase ocorre quando o número médio de contactos entre partículas é 1,5, neste caso pode ser aplicada a seguinte expressão [8]:

$$\phi_c = \frac{1}{1 + 4\rho_m\nu} \quad (3.4)$$

Onde ρ_m é a densidade do aditivo e ν o valor de absorção DBP descrito na secção 2.1.2. Outros métodos foram desenvolvidos para estudar este fenómeno considerando condições termodinâmicas e interações superficiais, mas esta aproximação têm boa correspondência com resultados experimentais em sistemas metal-polímero e NF-polímero se o valor do expoente n for adaptado entre 1,5 e 1,6.

Capítulo 4

Trabalho experimental

4.1 Tensão superficial de uma superfície

A tinta condutora ao ser depositada nos substratos irá criar tensões na superfície, por esta razão, a adesão aos substratos durante o processo de deposição e posteriormente durante secagem e medições, é um fator determinante para o sucesso dos resultados experimentais.

Se as tintas não aderirem aos substratos convenientemente a camada condutora irá delaminar e, conseqüentemente, alterar a resistência e deixar de conduzir. De forma a determinar as condições em que as amostras irão aderir ou não ao substrato, podemos estudar o que acontece quando líquidos com características conhecidas entram em contacto com os substratos disponibilizados. Realizando um estudo do ângulo de contacto das gotas de determinados líquidos é possível determinar a molhabilidade da superfície, o que significa que, para um dado solvente da tinta, é possível prever se este irá espalhar-se ou não na superfície.

4.1.1 Fundamentação teórica

No caso da interação entre um sólido e um líquido fala-se em molhabilidade da superfície, referindo-se ao espalhamento do líquido na superfície. Por outro lado, a energia livre de superfície é uma grandeza que quantifica a energia envolvida na disrupção das ligações intermoleculares que ocorre na superfície de um material. Junto à superfície do sólido não é possível existir ligações devido à ausência de moléculas para as formar no exterior, o que faz com que esta região tenha um potencial maior.

A adesão é resultante das forças atrativas entre átomos nas superfícies podem ser divididas em duas categorias: forças de natureza química que se referem às ligações químicas entre átomos, são as mais intensas mas também as menos interessantes para o caso em

estudo porque as interações entre camadas poliméricas ou polímero/líquido dos materiais estudados não reagem desta forma; e interações de van der Waals, que são aquelas que definem os fenómenos de adesão observados [35]. Interações de van der Waals referem-se às interações entre átomos neutros e podem ser divididas em três categorias [36]: forças de Keesom; interações de Debye; e interações de London, estas últimas também podem ser referidas como forças dispersivas.

Tendo isto em conta, a energia livre do sólido, γ_S , segundo a aproximação de Fowkes, pode ser fatorizada como a soma de tensões independentes que se referem às diferentes interações que ocorrem na superfície [37]:

$$\gamma_S = \gamma_S^d + \gamma_S^p + \gamma_S^h + \gamma_S^i + \gamma_S^{ab} + \gamma_S^o \quad (4.1)$$

Onde, γ_S^d , γ_S^p , γ_S^h , γ_S^i e γ_S^{ab} são, respetivamente, as interações dispersiva, polar, pontes de hidrogénio, indutiva e ácido-base e γ_S^o refere-se a todas as restantes. Estas tensões, com exceção das interações dispersivas, são de relativamente baixa intensidade, sendo que diminuem com a distância entre moléculas, d , com a relação d^{-6} , enquanto que a componente referente à interação dispersiva diminui segundo d^{-2} [36]. Por esta razão Owens e Wendt [35] consideraram que todas as componentes, exceto a dispersiva, podem ser associadas com interações polares, γ^p para ambos sólidos e líquidos:

$$\gamma_L = \gamma_L^d + \gamma_L^p \quad (4.2)$$

$$\gamma_S = \gamma_S^d + \gamma_S^p \quad (4.3)$$

No caso dos sólidos, a energia livre de superfície não pode ser calculada diretamente. Assim, as características necessárias para a adesão são medidas estudando o comportamento de vários líquidos em contacto com a superfície [37].

Quando uma gota de um líquido é depositada na superfície de um sólido, dadas as condições necessárias, irá formar uma gotícula permanente na superfície, o equilíbrio entre as tensões ocorre de tal forma que existe estabilidade no sistema. Esta é suficiente para estimarmos γ_S^p e γ_S^d através da medição do ângulo de contacto entre vários líquidos e o sólido considerado.

As tensões importantes, no caso de uma gota estável, são as tensões superficiais nas interfaces líquido-vapor, γ_{LV} , líquido-sólido, γ_{LS} e sólido-vapor, γ_{SV} . No equilíbrio, a relação entre estas forças é conhecida como equação de Young [38]

$$\gamma_{LV} \cos(\theta) = \gamma_{SV} - \gamma_{SL}, \quad (4.4)$$

onde θ é o ângulo de contacto da gota com a superfície como representado na figura 4.1.

Termodinamicamente, o trabalho de adesão, W_a , é a energia necessária para separar uma superfície em duas superfícies independentes. No caso em estudo isto significa que esta grandeza é dada por:

$$W_a = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - \gamma_{SL} \quad (4.5)$$

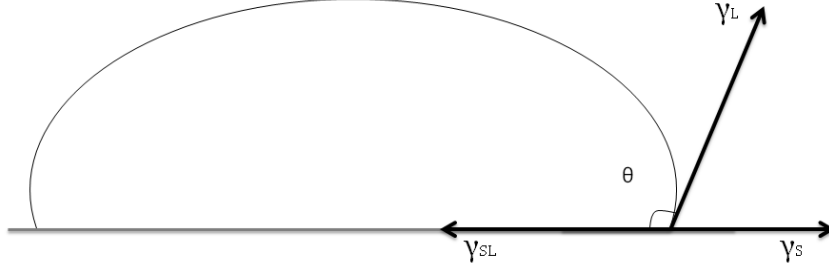


Figura 4.1: Esquema de uma gota na superfície de um sólido, onde estão representadas, vetorialmente, as tensões das diferentes interfaces no ponto de contacto da gota com o sólido.

Segundo Owens e Wendt, no caso de interação entre um líquido e um vapor, ignorando a contribuição da fase gasosa, o trabalho de adesão pode ser escrito como a média geométrica das componentes polares e dispersivas do sólido e do líquido, $\gamma_S^p, \gamma_S^d, \gamma_L^p$ e γ_L^d [37]:

$$W_a = 2\sqrt{\gamma_S^d \gamma_L^d} + 2\sqrt{\gamma_S^p \gamma_L^p} \quad (4.6)$$

Combinando as equações 4.4, 4.5 e 4.6 obtemos a seguinte relação, chamada de OWRK, entre as diferentes componentes polares e dispersivas dos líquidos e sólidos e o ângulo de contacto, θ , que permite o cálculo das componentes γ_S^p e γ_S^d :

$$\frac{\gamma_L(1 + \cos(\theta))}{2\sqrt{\gamma_L^d}} = \sqrt{\gamma_S^p} \sqrt{\frac{\gamma_L^p}{\gamma_L^d}} + \sqrt{\gamma_S^d} \quad (4.7)$$

4.1.2 Cálculo da energia livre de superfície das folhas poliméricas

O método utilizado para o cálculo da energia livre de superfície foi o método de OWRK [10] descrito na secção anterior. Através deste método, consegue-se traçar um perfil de uma superfície e prever a interação com qualquer solvente. Foi feita a regressão utilizando três líquidos diferentes com componentes polares e dispersivas, água, formamida e diiodo-metano, cujos valores das componentes de energia de superfície estão indicados na tabela 4.1.

Tabela 4.1: Valores das componentes polar e dispersiva e energia superficial dos líquidos de teste utilizados nas medições de ângulo de contacto [10].

Líquido de teste	γ_L^p (mN/m)	γ_L^d (mN/m)	SFE (mN/m)
água	43,7	29,1	72,8
formamida	23,1	35,1	58,2
diiodometano	0,0	50,8	50,8

A medição dos ângulos de contacto foi feita utilizando o software SCA de um medidor ótico de ângulos de contacto modelo OCA 20 da Data Physics Instruments. Foram testados os substratos disponibilizados pela TMG Automotive (anexo A). A medição em si é feita seleccionando a secção de interesse para o estudo, onde é calculada aproximadamente a forma da gota e calculado o ângulo de contacto com a superfície. Cada medida foi repetida dez vezes e o valor médio, assim como o erro de medida, estão representados na tabela 4.2. O valor do erro apresentado foi aproximado ao desvio padrão da distribuição de valores das diferentes gotas.

Tabela 4.2: Valores dos ângulos de contacto entre os diferentes líquidos de teste e os substratos estudados, medidos à temperatura ambiente.

Tipo de substrato	Material	água $\theta_c \pm \Delta\theta_c$	formamida $\theta_c \pm \Delta\theta_c$	diiodometano $\theta_c \pm \Delta\theta_c$
PUR	L508547	78,93 \pm 3,25	111,85 \pm 3,5	73,42 \pm 3,14
Têxtil	R633784	121,78 \pm 12,36	129,25 \pm 11,04	44,24 \pm 11,99
PUR	G608647	70,01 \pm 3,05	98,96 \pm 2,66	65,25 \pm 1,66
Têxtil	L629052	128,21 \pm 3,58	117,55 \pm 10,36	39,26 \pm 9,04
Têxtil	G629052	142,57 \pm 4,84	135,05 \pm 7,5	93,88 \pm 36,62
PVC	R631157	54,641 \pm 3,58	69,27 \pm 8,66	54,69 \pm 2,42
TPO	E634811	74,08 \pm 5,39	98,92 \pm 2,2	68,55 \pm 3,04
PP	G634863	95,33 \pm 7,56	84,89 \pm 2,56	57,89 \pm 4,08
PP	L635007	88,90 \pm 3,58	72,18 \pm 3,64	56,92 \pm 3,26
PP	E635007	93,50 \pm 2,82	75,57 \pm 3,00	56,19 \pm 1,82
TPO	L635811	102,19 \pm 2,77	94,36 \pm 1,68	63,94 \pm 0,87

A regressão linear para cada material é obtida utilizando um gráfico de $\frac{\gamma_L(1+\cos(\theta))}{2\sqrt{\gamma_L^d}}$ versus $\sqrt{\frac{\gamma_L^p}{\gamma_L^d}}$. As componentes polares e dispersiva e a energia superficial de cada substrato utilizado encontram-se na tabela 4.3.

Tabela 4.3: Valores de energia livre de superfície para os diferente materiais poliméricos estudados.

Tipo de substrato	Material	S.F.E. (mN/m)	γ_S^d (mN/m)	γ_S^p (mN/m)
PUR	L508547	17,77	9,88	70,89
Têxtil	R633784	63,83	55,06	8,77
PUR	G608647	24,04	12,59	11,45
Têxtil	L629052	70,96	60,53	10,44
Têxtil	G629052	81,99	63,19	18,80
PVC	R631157	38,31	17,08	21,24
TPO	E634811	22,41	12,14	10,27
PP	G634863	28,51	27,05	1,46
PP	L635007	30,85	27,11	3,75
PP	E635007	31,04	28,91	2,12
TPO	L634811	24,92	24,40	0,52

A dispersão de valores relativamente grande corresponde à grande diferença entre materiais e texturas dos substratos estudados. A molhabilidade beneficia de energias livres de superfície dos sólidos elevados [35]. Os substratos R633784, L629052 e G629052 apresentam uma estimativa da energia de superfície elevada ($> 60 \text{ mN/m}$), logo não é espectável que a adesão se torne um problema. Contrariamente, a energia livre dos substratos E634811, L634811 e G634863 é consideravelmente menor ($< 30 \text{ mN/m}$), logo é espectável que as camadas não adiram convenientemente à superfície de outras camadas poliméricas depositadas.

4.1.3 Funções de envelope

Nas interações entre sólidos e solventes líquidos, o espalhamento depende maioritariamente da natureza do solvente considerado. Assim o estudo da molhabilidade de uma superfície deve ser feito estudando a relação do espalhamento com as componentes polar e dispersiva da energia de superfície do solvente utilizado.

Boa adesão ao substrato por parte de um líquido significa que o líquido se espalha consideravelmente, ou que o ângulo formado com a superfície, θ_c , é igual a 0° . Este facto modifica a equação 4.7, obtendo-se a seguinte relação:

$$\frac{\gamma_L}{\sqrt{\gamma_L^d}} = \sqrt{\gamma_S^p} \sqrt{\frac{\gamma_L^p}{\gamma_L^d}} + \sqrt{\gamma_S^d} \quad (4.8)$$

Onde as únicas grandezas presentes são as componentes polar e dispersiva dos dois materiais. Sabendo as características do sólido (tabela 4.3) podemos resolver numericamente

a relação para obter uma função em termos das componentes variáveis do líquido, γ_L^p e γ_L^d que descreve o limite entre a formação de gotas na superfície e o espalhamento total na superfície. Estas funções são chamadas funções envelope.

Os valores destas funções para os materiais G629052, E6364811 e G634863 encontram-se representados no gráfico 4.2. Estas curvas foram calculadas considerando a grelha relativa às componentes polares e dispersivas dos solventes e extraindo os valores que cumprem a relação 4.8, para cada conjunto de valores das componentes no substrato. Na tabela 4.4 encontram-se os valores das componentes polar e dispersiva dos solventes que foram utilizados, representados no gráfico 4.2. O facto do ponto das coordenadas da água se encontrar fora das diferentes curvas das funções envelope e o ponto das coordenadas de do solvente orgânico, 4-metil-2-pentanona, se encontrar dentro das mesmas curvas, significa que soluções contendo água não irão molhar o substrato e soluções contendo o solvente orgânico irão aderir ao substrato. Na prática para boa aderência das tintas aos substratos ocorre com solventes com boa molhabilidade no substrato, logo 4-metil-2-pentanona deve promover camadas uniformes.

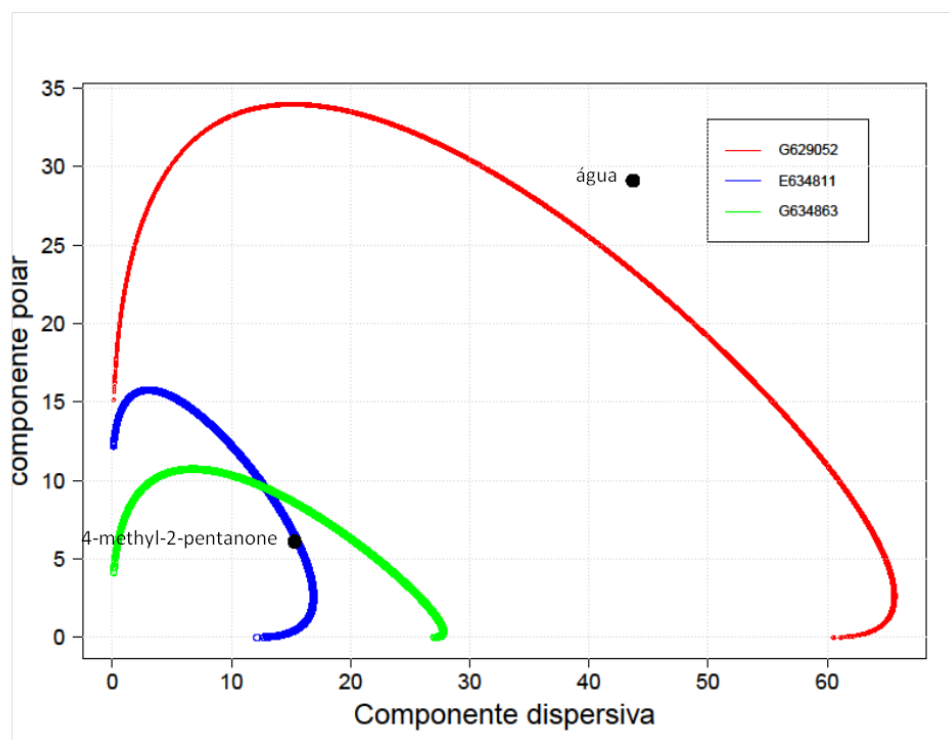


Figura 4.2: Representação das funções envelope para os materiais G629052, E6364811 e G634863.

Tabela 4.4: Valores das componentes polar e dispersiva e energia superficial dos solventes utilizados .

Líquido de teste	γ_L^p (mN/m)	γ_L^d (mN/m)	SFE (mN/m)
água	43,7	29,1	72,8
4-metil-2-pentanona	15,3	6,1	21,4

4.2 Tintas condutoras

4.2.1 Caracterização eléctrica e limpeza

A limpeza dos substratos é um fator relevante porque permite evitar influencias imprevisíveis de impurezas nos substratos. A presença de gordura na superfície pode alterar as suas propriedades de tal forma que passa de uma superfície hidrofílica para hidrofobia para determinados líquidos. Como tal, foi garantida a máxima limpeza possível limpando as amostras, cuidadosamente, utilizando um cotonete mergulhado em IPA (ácido isopropanol HPLC) antes de realizar testes ou deposições.

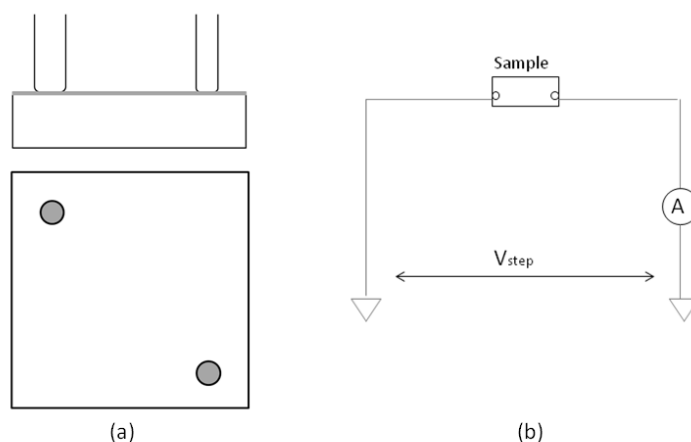


Figura 4.3: Esquema representativo das medidas experimentais de condutividade eléctrica. Em (a) a representação do contacto feito com as pontas de prova e em (b) do circuito de medição.

Nas amostras produzidas foram testadas as propriedades eléctricas, nomeadamente medida a resistência eléctrica. Para obter os valores das medidas de resistência foi utilizado o equipamento Key sight B1500A no modo de amostras orgânicas, medindo as curvas de diferença de potencial vs corrente entre duas pontas de teste, como representado na figura 4.3, o equipamento variava a tensão aplicada e media, por meio de um amperímetro interno,

a corrente que atravessava o circuito. Os valores de resistência foram então calculados pelo declive das curvas registadas durante a medição, através de uma regressão linear pelo método dos mínimos desvios quadráticos.

4.2.2 PEDOT:PSS

Inicialmente foram testadas camadas de PEDOT:PSS (Al 4083 da Ossila) depositadas diretamente no substrato por dropcast, para verificar a condução em camadas depositadas por dropcast sem tratamentos posteriores. O método de deposição consistiu em utilizar uma seringa para depositar a solução aquosa de PEDOT:PSS gota a gota nos substratos, foram criadas amostras com uma gota e duas gotas em cada um dos substratos testados (G629052 e G634863), para as quais foram testadas as propriedades elétricas.

Um resultado representativo das medidas com as amostras no substrato G634863, está representado na figura 4.4. Esta medição foi feita para uma amostra com uma gota da solução de PEDOT:PSS depositada diretamente no tecido, mas as restantes medições apresentam resultados equivalentes.

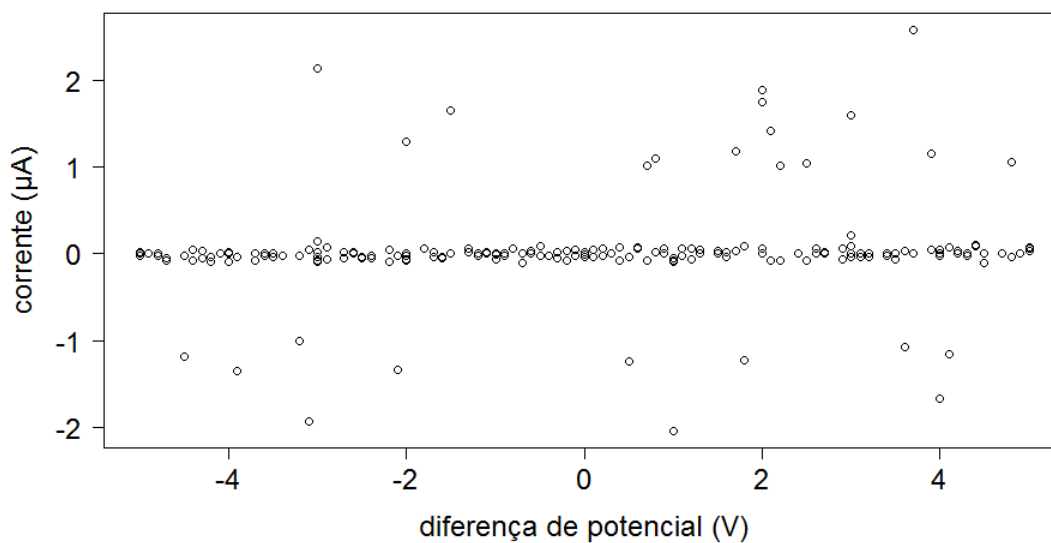


Figura 4.4: Gráfico de medidas IV, de camadas de PEDOT:PSS depositadas no substrato G634863.

Por este gráfico nota-se que as amostras feitas com o substrato de tecido, G634863, não apresentaram condução elétrica. Isto devido à falta de continuidade nas camadas formadas, este substrato é formado por fibras entrelaçadas que absorvem a tinta depositada e impedem a condução no material, como pode ser observado na figura 4.5.

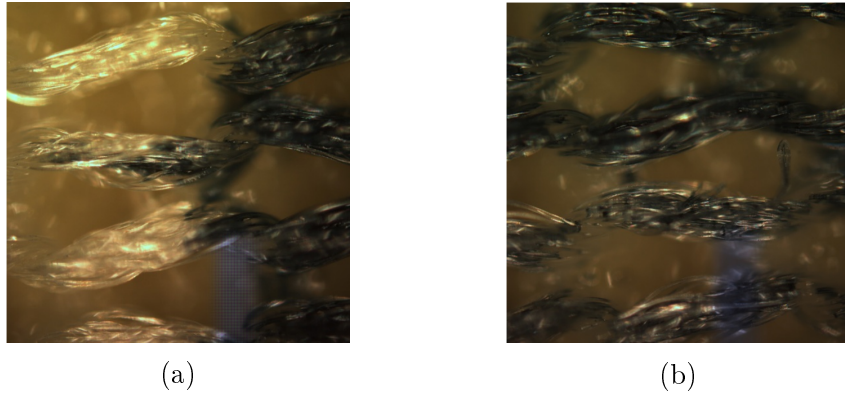


Figura 4.5: Imagens da tinta de PEDOT depositadas no substrato de tecido, G634863. A imagem (a) está focada na fronteira da tinta depositada e a imagem (b) está focada numa zona com diferentes concentrações de tinta.

No caso das amostras formadas no substrato de Espuma PP, G634863, foi possível medir condução elétrica, cujos valores estão representados na tabela 4.5. É possível observar por estes valores que aplicar duas gotas não aumenta significativamente a condução, a segunda gota apenas aumenta a área da camada depositada ao espalhar-se por cima da primeira.

Tabela 4.5: Valores de resistência medidos em camadas de PEDOT:PSS depositadas no substrato G634863, do comprimento entre as pontas de prova e da resistividade calculada em $k\Omega/cm$.

Identificação	R ($k\Omega$)	Comprimento (mm)	ρ ($k\Omega/cm$)
1 gota	89,8	$3,0 \pm 0,5$	299,3
1 gota	54,6	$2,0 \pm 0,5$	273,0
2 gotas	99,4	$5,0 \pm 0,5$	198,8
2 gotas	118,0	$3,5 \pm 0,5$	337,1

Apesar de ser possível medir condutividade das amostras, o manuseamento das amostras fez com que as gotas de tinta no material laminassem em quase todas as amostras devido à má aderência da tinta aos substratos. Isto era já previsível na secção anterior, tendo em conta que solvente utilizado nesta solução era a água.

4.2.3 Filme de fluorelastómero e prata

A mistura de um elastómero com um aditivo condutor permitirá, em teoria, obter uma camada com boa aderência, condutividade e elasticidade. A tinta utilizada foi concebida com base nos resultados reportados por Takao Someya et al. [23], onde apresentam uma tinta de prata constituída por um elastómero (Daikin: DAI-EL G801), um solvente (4-

metil-2-pentanona), um agente tensioativo (Sigma ALDRICH: Zonyl FS-300) e um aditivo condutor, que, neste caso, era micropartículas de prata.

Experimentalmente foi criada uma solução seguindo este padrão, mas utilizando como aditivo condutor, ambas as fases da uma resina condutora com partículas de prata, Chemtronics CW2400, cujo conteúdo de prata é 75%. Foi misturado, num eppendorf, 0,24 g do fluorelastómero, Daikin: DAI-EL G801, seguido 0,75 g da fase *A* ou *B* da resina reativa de prata previamente mencionada e finalmente 0,5 g de solvente, 4-metil-2-pentanona, pesados numa balança de laboratório. Obtendo-se uma solução com 1,5 g de elastómero:aditivo:solvente nas proporções 1 : 2 : 3 %p/p, respetivamente.

Os eppendorfs foram colocados num agitador rotativo durante 12 horas de forma a misturar a solução dentro dos recipientes e obter uniformidade na mistura. Este procedimento resultou num líquido espesso e viscoso. A deposição foi feita por *dropcast*, ou seja, depositada directamente nos substratos a partir do recipiente. Posteriormente foi espalhada com uma espátula para obter filmes com espessura constante. Finalmente as amostras foram secas a 80°C durante 30 min numa placa quente.

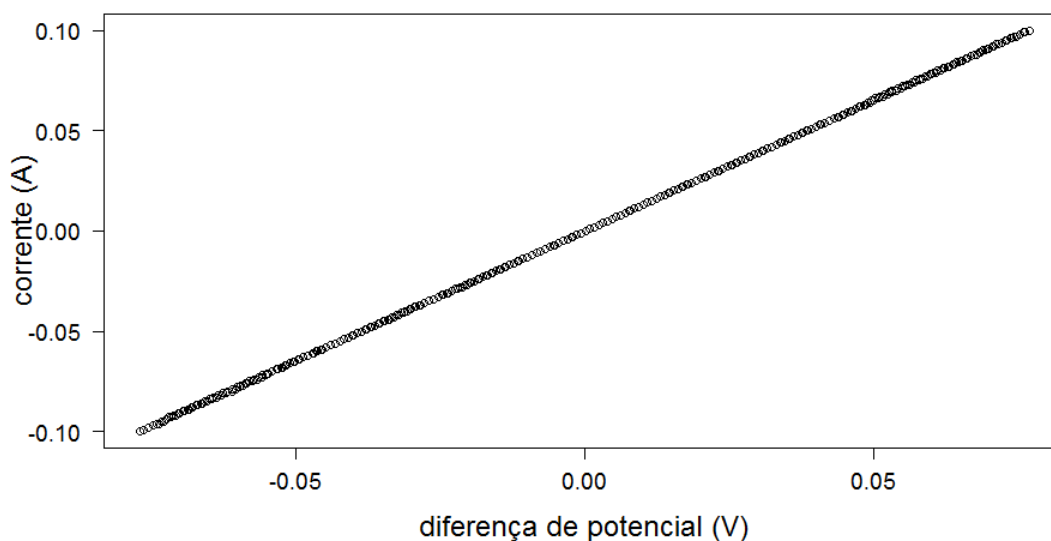


Figura 4.6: Gráfico de medidas IV, de camadas de elastómero com prata depositada no substrato G629052.

Os resultados não foram constantes, foi possível formar camadas aparentemente uniformes, mas com uma única amostra para a qual foi possível obter condução, cuja curva se encontra no gráfico 4.6. Neste caso, a condução foi medida na solução, que continha o endurecedor, e o valor de resistência medido foi $R = 1,12 \pm 0,01\Omega$.

A falta de repetibilidade dos resultados e com uma condutividade assim tão elevada

levam a que este material não possa ser utilizado como resistência de aquecimento, devido ao facto de conduzir demasiada corrente e, consequentemente, poder causar um curto circuito.

4.2.4 Filme de fluorelastómero e grafite

Para além de prata foi testado outro aditivo, nomeadamente, grafite coloidal *PELCO*[®] da Ted Pella, Inc.. O processamento e deposição foi feito de forma semelhante às soluções de prata, nomeadamente, 0,75 g de grafite, 0,26 g de elastómero e 0,53 g de solvente, medidos na balança de laboratório. O resultado de duas amostras depositado no substrato G629052, representadas na figura 4.8, encontram-se representadas no gráfico 4.7.

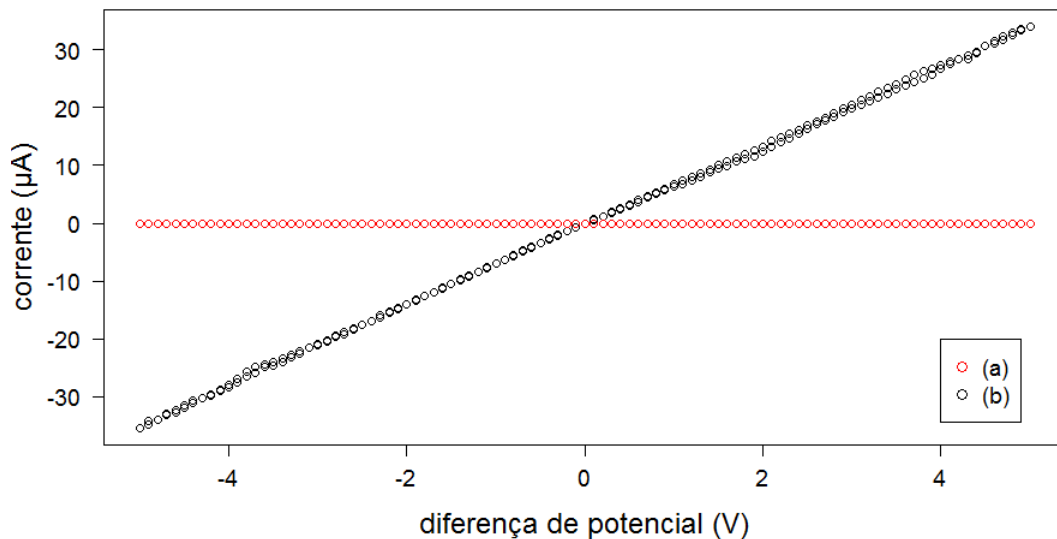


Figura 4.7: Gráfico de medidas IV, de camadas de elastómero com grafite depositadas no substrato G629052 correspondentes aos filmes representados na figura ??.

Neste caso foi possível formar uma solução uniforme, no entanto, após a deposição, não se obteve condução elétrica por causa da rugosidade da camada formada. É mais provável que isto se deve ao facto do tamanho de grão das partículas de grafite ser demasiado grande para formar uma camada contínua. Esta diferença pode se observada na figura 4.8, onde estão representadas imagens de microscópio de duas camadas de grafite. No caso da amostra 4.8b foi possível medir condução elétrica com uma resistência elétrica de $R = 145,5 \pm 0,2 k\Omega$ enquanto que na amostra 4.8a, à semelhança de todas as restantes, não foi possível medir condução elétrica.

Para melhorar a uniformidade na camada depositada foi necessário aplicar um tratamento em ultrasons, que permite reduzir a granometria das partículas de grafite [39]. Adicionalmente, para facilitar a libertação do vapor de solvente foi aplicado secagem em vácuo

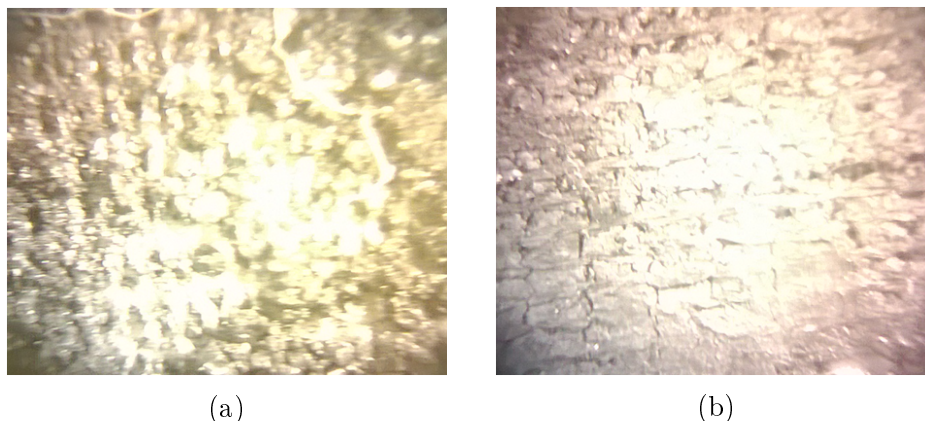


Figura 4.8: Imagens de microscópio do substrato G629052 de duas deposições diferentes de tinta de grafite. Em (a) camada descontínua com grãos de grafite largos onde não se observou condução e em (b) camada aproximadamente contínua de tinta de grafite onde não se observam grãos e foi medida condução elétrica.

durante 15 min antes de ser realizada a deposição, mantendo a temperatura constante a diminuição brusca de pressão provoca a ebulição do líquido solvente e a sua libertação do polímero.

Como tal, para formar as camadas de tinta condutora nos substratos poliméricos disponibilizados pela TMG Automotive (anexo A) foram adicionados os seguintes passos à criação de amostras: moer a grafite até obter um pó com o menor tamanho de grão possível; seguidamente juntar aproximadamente 1,48 g de grafite com 1,07 g do solvente, 4-metil-2-pentanona, para que possa ser aplicado um tratamento de ultrasons durante 4,5 horas a 50°C e finalmente misturar 0,52 g do fluoreastómero com a solução coloidal de grafite. Após este tratamento é feita novamente a mistura da solução viscosa seguida da deposição descrita na secção anterior, mas desta vez utilizando um agitador magnético em vez do oscilador orbital.

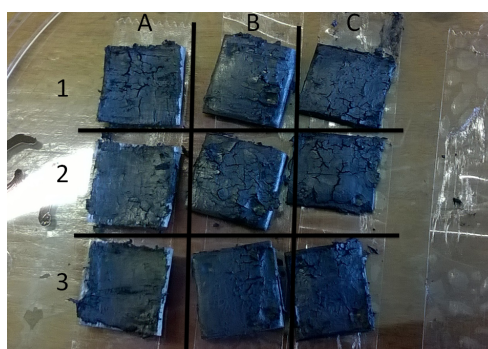


Figura 4.9: Amostras de camadas de tinta condutora de grafite depositadas em diferentes substratos, G629052 (A), G634863 (B) e E634811 (C).

Com este procedimento foram formadas três amostras de cada um de três substratos, G629052, G634863 e E634811, de forma a testar os limites e a reprodutibilidade das camadas formadas, todas as amostras foram sujeitas as mesmas condições experimentais. Estas amostras estão representadas na figura 4.9 e é visível pela imagem que as amostras não são perfeitamente uniformes. Na figura 4.10 estão representadas as curvas IV correspondentes à medição final destas amostras.

Os valores de resistência e os erros associados estão representados na tabela 4.6. Os resultados mostram que as medidas não têm boa reprodutibilidade, o que se deve principalmente ao método de medida. No gráfico 4.11 está representada a distribuição dos valores de resistência medidos para cada um dos substratos estudados.

Tabela 4.6: Medidas de resistência ($R \pm \Delta R$) em ohm, Ω , a amostras de área aproximadamente igual a 1cm^2 .

Materiais	Após secagem	Passado 1 dia	Passado 5 dias
G629052 (A)	$161,2 \pm 0,3$	891 ± 5	513 ± 2
	$232,9 \pm 0,6$	$299 \pm 0,6$	443 ± 1
	577 ± 3	$558 \pm 0,4$	875 ± 2
G634863 (B)	896 ± 3	1155 ± 5	$599,4 \pm 0,7$
	443 ± 5	$213,8 \pm 0,4$	804 ± 7
	1242 ± 7	2561 ± 5	949 ± 1
E634811 (C)	$195,4 \pm 0,8$	362 ± 2	252 ± 1
	587 ± 2	323 ± 1	-
	542 ± 1	675 ± 2	$393,2 \pm 0,6$

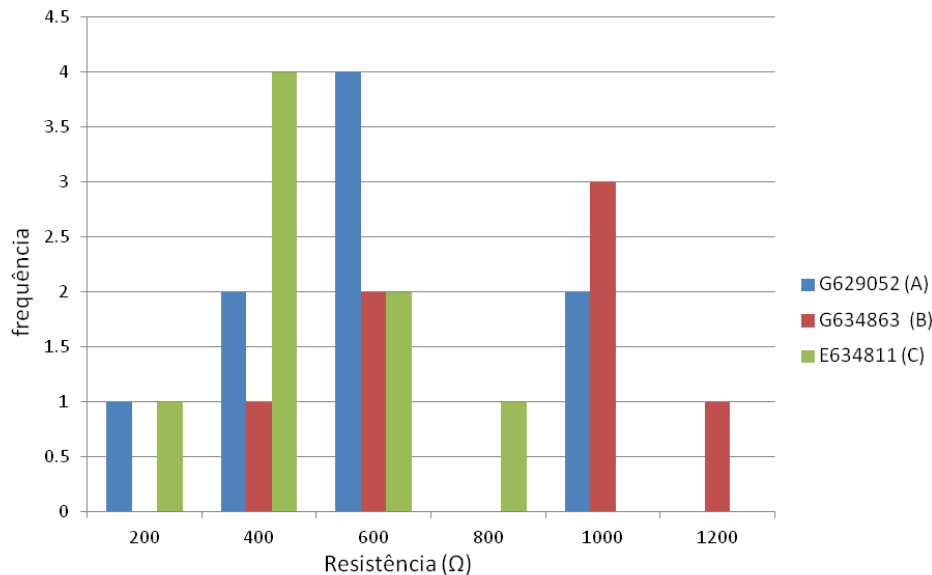


Figura 4.11: Gráfico de distribuição dos valores de resistência em Ω , de camadas de tinta de grafite depositadas em diferentes substratos, G629052 (A), G634863 (B) e E634811 (C).

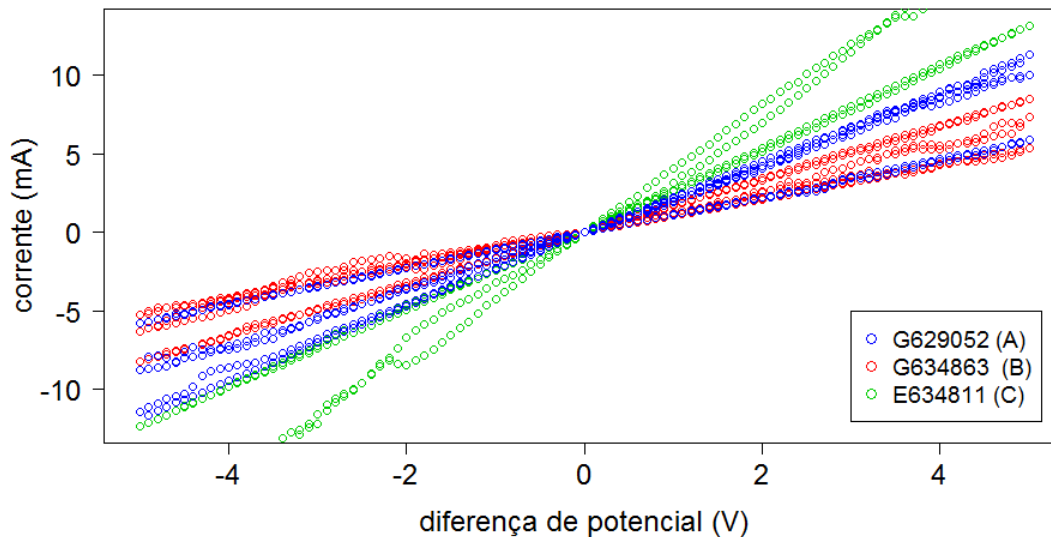


Figura 4.10: Gráfico de medidas IV, de camadas de tinta de grafite depositadas em diferentes substratos, G629052 (A), G634863 (B) e E634811 (C).

No gráfico 4.11 é possível ver que os valores têm uma distribuição alargada, os substratos *A* e *C* têm a média entre 350 e 550 Ω enquanto que o substrato *B* tem a média de 985 Ω . O substrato *B* era constituído por poliuretano, poliolefina e espuma de polipropileno, esta última camada fazia com que o substrato dobrasse quando os contactos eléctricos eram introduzidos.

A variabilidade dos valores medidos está relacionada com o método de medição. Nomeadamente devem-se aos problemas na zona de contacto entre as pontas de prova e a amostra. Nesta zona, os substratos têxteis flexíveis dobravam e dificultavam o contacto, isto juntamente com o facto da camada depositada mostrar pouca resistência a pressões e quebrar junto à zona de contacto. Este efeito é mais evidente no substrato *B*. Outra razão para a dispersão de resultados é a heterogeneidade das amostras em relação à espessura porque, devido ao método de deposição utilizado, não existiu grande controlo nesta dimensão.

Apesar das limitações evidentes e da grande dispersão dos valores, a resistência varia entre algumas centenas de Ω até poucos $k\Omega$ que é, neste caso, suficientemente baixo para testar em termos de aquecimento.

4.3 Aquecimento de substratos

Para testar o aquecimento da tinta desenvolvida foram formadas mais amostras, com 1 *cm* de largura e 2 *cm* de comprimento. A montagem para testar o aquecimento, como representada na figura 4.12, continha uma fonte DC de +15V ligada por dois crocodilos à amostra. Duas pequenas tiras de cobre foram utilizadas em cada contacto para evitar danificar a amostra.

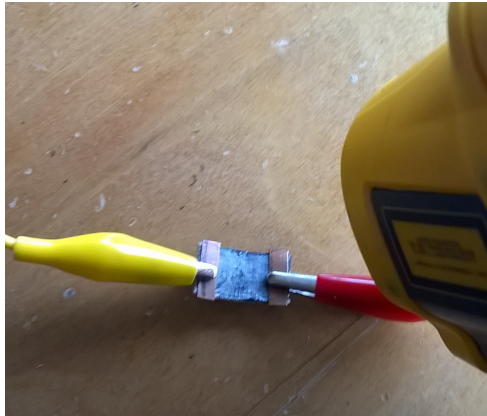


Figura 4.12: Imagem da montagem experimental utilizada durante as medidas de aquecimento.

O processo era extremamente delicado porque as amostras são sensíveis a estiramentos e distorções, que provocam quebras na camada condutora. As medidas foram realizadas com um termómetro IR (62 MAX da Fluke) do lado onde a tinta está depositada. Foram medidos aquecimentos para três substratos E634811, G629052 e G634863, cujos resultados estão apresentados na figura 4.13.

As curvas apresentadas na figura 4.13 representam o aquecimento das diferentes amostras desde que a tensão é ligada, quando a amostra está à temperatura ambiente, até que a temperatura estabiliza. As amostras demoram cerca de 2 minutos a estabilizar a temperatura.

Cada amostra estabiliza a uma temperatura diferente, cerca de 30°C para os substrato E634811, 42°C para o G629052 e 60°C para o G634863. Isto devera-se-á às diferenças na estrutura das amostras e consequentemente da sua resistência, já reportadas na secção 4.2.4. As diferentes resistências levam a potências fornecidas diferentes e consequentemente a temperaturas finais diferentes.

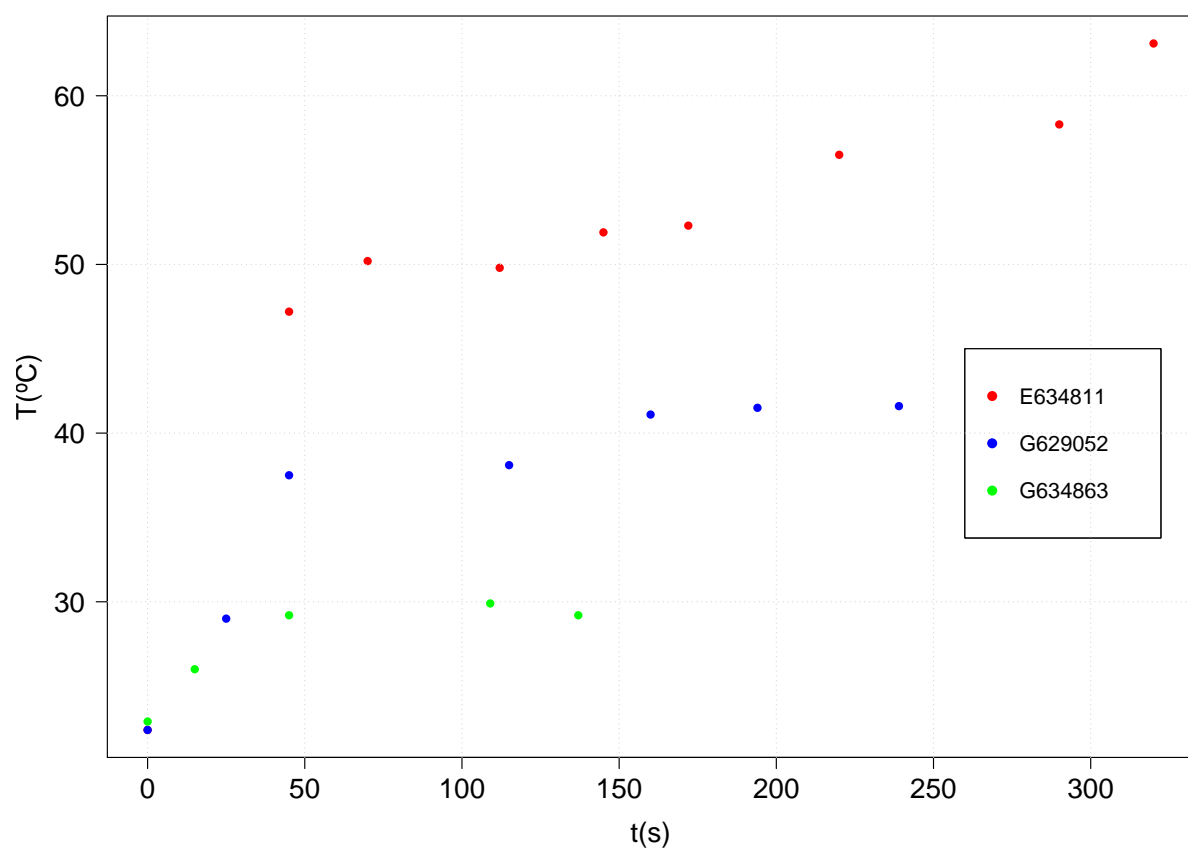


Figura 4.13: Gráfico de temperatura, T , ao longo do tempo, t , para três substratos E634811, G629052 e G634863.

Capítulo 5

Conclusões

Ao longo do trabalho foram utilizadas vários materiais condutores e medidas as suas resistências. Os valores de resistência medidos foram diferentes para cada condutor utilizado. Como se pode ver no gráfico 5.1, a utilização de um aditivo de prata resultou na resistência menor e o PEDOT:PSS na resistência maior, com uma diferença de, aproximadamente, cinco ordens de grandeza. A aplicação de cada aditivo deve ser escolhida tendo em conta a aplicação desejada e neste trabalho os valores de resistência intermédios da grafite foram os mais indicados, tendo em conta a tensão aplicada e o tamanho das amostras.

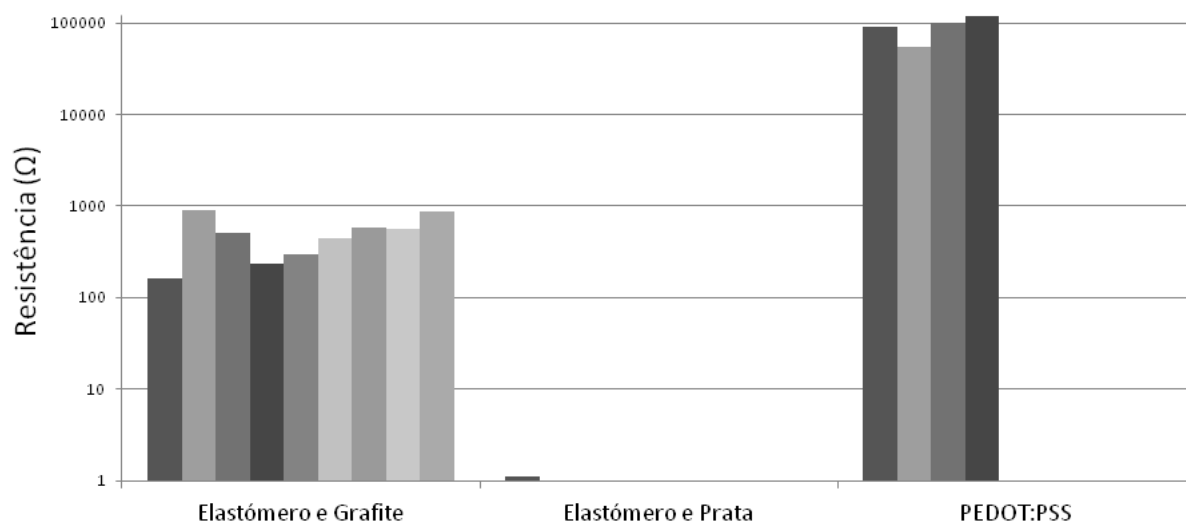


Figura 5.1: Gráfico de valores de resistências medidas para os diferentes materiais, PEDOT:PSS, fluorelastómero com prata e fluorelastómero com grafite.

Foi também analisada a possibilidade de utilizar camadas poliméricas com aditivos condutores para aquecimento de superfícies do interior de um automóvel. O aquecimento desejado era entre 28 e 30°C para os tecidos em contacto direto com os passageiros, e cerca

de 60°C para tecidos das superfícies sem contacto direto com passageiros. A variação de temperatura medida nas amostras com grafite demonstra a possibilidade da aplicação, visto que as temperaturas de equilíbrio medidas estão nesta ordem de grandeza.

Em específico, foram analisados três substratos diferentes. O substrato G629052 era constituído por camadas de poliuretano (PUR) e policloreto de vinila (PVC) crescidas sobre um material têxtil. Este aquece até 40°C , acima do máximo de 30°C definido, mas existe sempre a possibilidade de correção reduzindo a espessura da camada. Já o substrato E634811 é constituído por uma camada de poliolefina termoplástica (TPO) e é utilizado num passo intermédio de fabrico para substratos sem contacto direto com as pessoas. Este aqueceu pouco acima dos 60°C , que é muito próximo da temperatura desejada. Ambos estes substratos ficaram próximos da situação ideal, por oposição ao substrato G634863. Este é produzido por laminação de uma camada de espuma de polipropilino (PP) sobre um dos lados da camada de TPO (igual ao substrato anterior) seguido da aplicação de uma camada de PUR do outro lado. Este apenas aqueceu até 30°C , que é o valor mais baixo medido dos três substratos estudados, e é também inferior aos 60°C definidos como objetivo. A natureza dúctil deste substrato já se tinha mostrado problemática nas medidas da condutividade elétrica, porque, durante a realização das medidas, os contactos dobram o material e danificam a amostra, diminuindo a condução de corrente que a atravessa.

Adicionalmente, foram estudadas as tensões superficiais dos substratos disponibilizados. Nesta componente foi possível determinar a relação que cada substrato terá com os diferentes solvente utilizados através das funções de envelope. De forma resumida, quando as componentes da energia de superfície de um líquido (componentes polar e dispersiva) se encontram dentro das curvas apresentadas na figura 4.2, o líquido, em teoria, irá aderir bem ao material.

Apesar dos resultados observados durante as medições de temperatura, ainda existem várias limitações que impedem a aplicação direta das camadas resistivas. Estas limitações têm de ser resolvidas em estudos futuros para que o conceito possa ser aplicado. As principais limitações encontradas foram: o contacto com os substratos condutores provoca a destruição das camadas condutoras; a falta de controlo na morfologia das camadas; a falta de flexibilidade das amostras de grafite, que as tornava quebradiças quando torcidas; a falta de controlo do tamanho de grão de grafite, que influencia a condução no compósito.

A solução para as limitações apresentadas deve ser feita através da alteração da composição das tintas utilizadas ou pelo aperfeiçoamento do método de deposição. Por exemplo, a adição de outros aditivos, como um aditivo tensioativo, ao compósito pode ajudar a melhorar as suas propriedades. O aditivo tensioativo permitirá, em teoria, melhorar a dispersão do aditivo condutor e, conseqüentemente, a dependência da condutividade do componente.

Quanto aos métodos de deposição, a sua melhoria de forma a controlar, com precisão, a geometria das pistas condutoras permitirá criar maior reprodutibilidade nos resultados obtidos. Isto pode ser obtido com a utilização de máscaras de deposição ou outros métodos

sistemáticos de produção de pistas, como os apresentados na secção 2.2.

Em suma, foi demonstrado, como prova de conceito, a utilização de camadas condutoras flexíveis processadas por solução para obter aquecimento. No entanto, ainda é exigido um grande desenvolvimento até obter aplicações de mercado.

Bibliografia

- [1] International Trade Administration U.S. Department of Commerce. 2016 top markets report, technical textiles. 2016.
- [2] Printed electronics market (substrates and inks) by technology (flexography, ink-jet printing, gravure printing and screen printing) for sensors, displays, batteries, rfid, lighting and photovoltaics: Global industry perspective, comprehensive analysis and forecast, 2015 - 2021. Technical report, Zion Market Research, 2016.
- [3] Sabu Thomas, Robert Shanks, and Sarathchandran Chandrasekharakurup. Chapter 7 polymers with nano-encapsulated functional polymers. Design and Applications of Nanostructured Polymer Blends and Nanocomposite Systems, pp. 125-154, 2015.
- [4] Daniel Trzebinski and Ireneusz Szczygiel. Thermal analysis of car air conditioning. *Archives of Thermodynamics Vol. 31, No. 4, pp. 7180*, 2010.
- [5] Michael B. Smith and Jerry March. *March's Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms and Structure (sixth edition)*, pp 7-11. John Wiley & Sons, INC., 2007.
- [6] Ado Jorio, Riichiro Saito, Gene Dresselhaus, and Mildred S. Dresselhaus. *Raman Spectroscopy in Graphene Related Systems*, pp. 3-15. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2011.
- [7] Xiao Wang, Yuntao Zhao, Jie Jin, and Mo Song. A comparative study on the effect of carbon fillers on electrical and thermal conductivity of a cyanate ester resin,. *Polymer Testing 60 pp. 293-298*, 2017.
- [8] Jan-Chan Huang. Carbon black filled conducting polymers and polymer blends. *Advances in Polymer Technology, Vol. 21, No. 4, pp. 299-313*, 2002.
- [9] David J. Griffiths. *Introduction to Electrodynamics, 3rd ed., pp. 285-290*. Prentice-Hall, Inc., 1999.
- [10] Yan qiu Zhu, Chun xin Yu, Yu Li, Qing qing Zhu, Lu Zhou, Chong Cao, Ting ting Yu, and Feng pei Du. Research on the changes in wettability of rice (oryza sativa.) leaf surfaces at different development stages using the owrk method. *Pest Management Science, pp. 462-469*, 2013.

- [11] Michael Jcke. Technical textiles & nonwovens a global market overview. Technical Textiles & Textile Processing, Messe Frankfurt Exhibition GmbH, 2015.
- [12] Hideksi Hirakawa, Edwin J. Louis, Alan G . Macdiarmid, Chwan K. Chiang, and Alan J . Heeger. Synthesis of electrically conducting organic polymers : Halogen derivatives of polyacetylene, $(\text{CH})_x$. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, pp. 578-580, 1977.
- [13] Y.-Y. Lin, D. J. Gundlach, S. F. Nelson, and T. N. Jackson. Stacked pentacene layer organic thin-film transistors with improved characteristics. *IEEE Electron Device Letters*, Vol. 18, pp. 606-608, 1997.
- [14] Lay-Lay Chua, Jana Zaumseil, Jui-Fen Chang, Eric C.-W. Ou, Peter K.-H. Ho, Henning Sirringhaus, and Richard H. Friend. General observation of n-type field-effect behaviour in organic semiconductors. *Nature* 434, 194-199, 2005.
- [15] H. Koezuka, A. Tsumura, and T. Anado. Field-effect transistor with polythiophene thin film. *Synthetic Metals*, 18, pp. 699-704, 1987.
- [16] C. W. Tang and S. A. VanSlyke. Organic electroluminescent diodes. *Applied Physics Letters* 51, pp. 913-915, 1987.
- [17] E. Coatan V. Kantola, J. Kulovesi, L. Lahti, R. Lin, and M. Zavodchikova. Printed electronics, now and future. pp. 63-102. In Neuvo, Y. and Ylnen, S., Bit Bang Rays to the Future, 2009.
- [18] Glenn W. Heffner and Dale S. Pearson. Solution processing of a doped conducting polymer. *Synthetic Metals*, 44, pp. 341-347, 1991.
- [19] Jing Li and Jang-Kyo Kim. Percolation threshold of conducting polymer composites containing 3d randomly distributed graphite nanoplatelets. *Composites Science and Technology* 67, pp. 2114-2120, 2007.
- [20] Baochun Guo, Zhenghai Tang, and Liqun Zhang. Transport performance in novel elastomer nanocomposites: Mechanism, design and control. *Progress in Polymer Science* 61, pp. 2966, 2016.
- [21] X. Crispin, F. L. E. Jakobsson, A. Crispin, P. C. M. Grim, P. Andersson, A. Volodin, C. van Haesendonck, M. Van der Auweraer, W. R. Salaneck, and M. Berggren. The origin of the high conductivity of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate) (pedot-pss) plastic electrodes. *Chem. Mater.*, 18, pp. 4354-4360, 2006.
- [22] S. A. Rutledge and A. S. Helmy. Carrier mobility enhancement in poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly (styrenesulfonate) having undergone rapid thermal annealing. *Journal of Applied Physics* 114, pp. 133708-133713, 2013.
- [23] Naoji Matsuhisa, Martin Kaltenbrunner, Tomoyuki Yokota, Hiroaki Jinno, Kazunori Kuribara, Tsuyoshi Sekitani, and Takao Someya. Printable elastic conductors with a high conductivity for electronic textile applications. *Nature Communications* 6, 2015.

- [24] Alexander Kamyshny and Shlomo Magdassi. Conductive nanomaterials for printed electronics. *Small*, 10, No. 17, pp. 3515-3535, 2014.
- [25] Michael Layani, Alexander Kamyshmy, and Shlomo Magdassi. Transparent conductors composed of nanomaterials. *Nanoscale*, 6, pp. 5581-5591, 2014.
- [26] Julia Kastner, Thomas Faury, Helene M. Auerhuber, Thomas Obermüller, Hans Leichtfried, Michael J. Haslinger, Eva Liftinger, Josef Innerlohinger, Iurii Gnatiuk, Dieter Holzinger, and Thomas Lederer. Silver-based reactive ink for inkjet-printing of conductive lines on textiles. *Microelectronic Engineering* 176, pp. 84-88, 2017.
- [27] Tsuyoshi Sekitani and Takao Someya. Stretchable, large-area organic electronics. *Advance Materials*, 22, pp. 2228-2246, 2010.
- [28] Frederik C. Krebs. Fabrication and processing of polymer solar cells: A review of printing and coating techniques. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 93, pp. 39-412, 2009.
- [29] Roar Sndergaard, Markus Hsæl, Dechan Angmo, Thue T, Larsen-Olsen, and Frederik C. Krebs. Roll-to-roll fabrication of polymer solar cells. *Materials today* 15, pp. 36-49, 2012.
- [30] Automotive hvac (heating, ventilation, and air conditioning) market by type (automatic & manual hvac system), application (light commercial vehicles (lcv), passenger cars, heavy commercial vehicles (hcv)) - growth, share, opportunities & competitive analysis, 2016 - 2022. Technical report, Credence Research, 2016.
- [31] Gerhard K. Wachutka. Rigorous thermodynamic treatment of heat generation and conduction in semiconductor device modeling. *IEEE Transactions on Computer-Aided Design*, Vol. 9, pp. 1141-1149, 1990.
- [32] Wolfgang Bauhofer and Josef Z. Kovacs. A review and analysis of electrical percolation in carbon nanotube polymer composites. *Composites Science and Technology* 69, pp. 1486-1498, 2009.
- [33] J.Y. Kim, J.H. Jung, D.E. Lee, and J. Joo. Enhancement of electrical conductivity of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/poly(4-styrenesulfonate) by a change of solvents. *Synthetic Metals* 126, pp. 311-316, 2002.
- [34] Rajeswari Ravichandran, Subramanian Sundarrajan, Jayarama Reddy Venugopal, Shayanti Mukherjee, and Seeram Ramakrishna. Applications of conducting polymers and their issues in biomedical engineering. *J. R. Soc. Interface* 7, pp. 559-579, 2010.
- [35] D. K. Owens. Estimation of the surface free energy of polymers. *Journal of Applied Polymer Science* Vol. 13, pp. 1741-1747, 1969.
- [36] Carel J. Van Oss, Manoj K. Chaudhury, and Robert J. Good. Interfacial lifshitz-van der waals and polar interactions in macroscopic systems. *Chemical Reviews*, 88, pp. 927-941, 1988.

- [37] M. Zenkiewicz. Methods for the calculation of surface free energy of solids. *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering* 24, pp. 137-145, 2007.
- [38] D.Y. Kwok and A.W. Neumann U. Contact angle measurement and contact angle interpretation. *Advances in Colloid and Interface Science* 81, pp. 167-249, 1999.
- [39] Fabrice Guittonneau, Abdesselam Abdelouas, Bernd Grambow, and Sandrine Huclier. The effect of high power ultrasound on an aqueous suspension of graphite. *Ultrasonics Sonochemistry* 17, pp. 391398, 2010.

Apêndice A

Substratos

A secção que se segue é uma descrição dos substratos disponibilizados pela TMG para a realização dos objetivos propostos. Os materiais utilizados na produção destes substratos e as respectivas siglas são os seguintes: poliuretano, PUR; Poliolefina termoplastica, TPO; Polipropileno, PP, e Policloreto de vinila, PVC.

Segue-se uma descrição de cada substrato, com os correspondentes materiais e processos aplicados juntamente com uma imagem representativa da sua aparência.

A.1 Lacagem 635007, Extrusão 635007

635007 – Extrusão: TPO e Espuma de PP; Extrusão e laminação da espuma em simultâneo; Aplicado tratamento corona aquando da extrusão;

635007 – Lacagem: PUR, TPO e Espuma PP (aplicada camada de PUR na superfície do TPO); Lacagem do artigo anteriormente extrudido; novamente aplicado tratamento corona antes de aplicar a laca de PUR.



(a) Verso dos substratos E635007 e L635007 com respectiva identificação. (b) Frente dos substratos E635007 e L635007 correspondentes à imagem anterior.

A.2 Extrusão 634811, Lacagem 634811, Gravação 634863

634811 – Extrusão: TPO; Aplicado tratamento corona aquando da extrusão;

634811 – Lacagem: PUR e TPO (aplicada camada de PUR num dos lados do TPO); Lacagem do artigo extrudido. Aplicação de tratamento corona antes de aplicar a laca;

634863 – Gravação: PUR, TPO e Espuma PP (aplicada camada de PUR num dos lados do TPO e laminada uma espuma de PP no outro lado. Também foi aplicada uma textura na superfície por gravação com cilindro).



(a) Verso dos substratos E634811, L634811 e G634863 com respectiva identificação. (b) Frente dos substratos E634811, L634811 e G634863 correspondentes à imagem anterior.

A.3 Recobrimento 631157, Lacagem 508547, Gravação acabado 508547

631157 – Recobrimento: PVC (camada de PVC compacto e camada de PVC expandido); Aplicação das diferentes camadas de PVC sobre papel e respetiva cura com temperatura;

508547 – Lacagem: PUR, PVC e PUR (camada de PUR em cada um dos lados do PVC); aplicação de PUR dos dois lados do PVC;

508547 – Gravação: PUR, PVC e PUR (artigo acima com textura aplicada por cilindro no processo de gravação); aplicar textura no artigo já lacado.



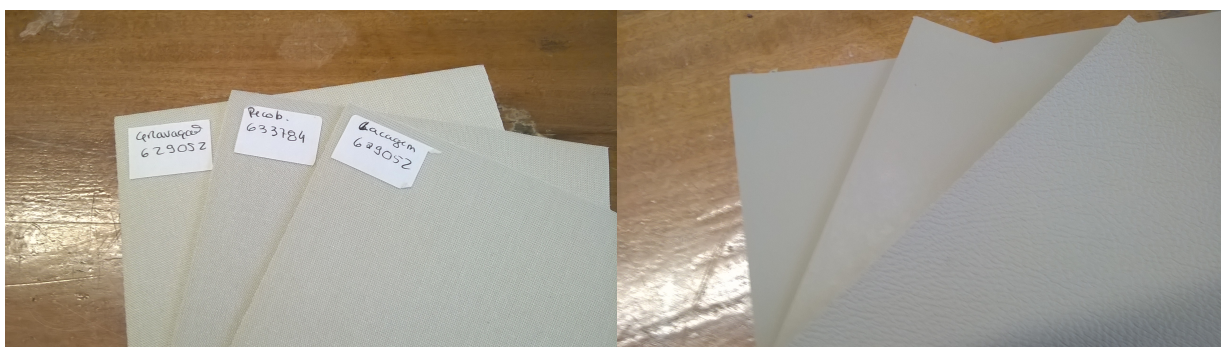
(a) Verso dos substratos R631157, L508547 e G508547 com respectiva identificação. (b) Frente dos substratos R631157, L508547 e G508547 correspondentes à imagem anterior.

A.4 Recob. 633784, Lacagem 629052, Gravação 629052

633784 – Recobrimento: PVC e têxtil; Aplicação das diferentes camadas de PVC sobre papel, assim como o têxtil, e respetiva cura com temperatura;

629052 – Lacagem: PUR, PVC e têxtil (aplicada camada de PUR no lado do PVC); aplicação de PUR no PVC;

629052 – Gravação: PUR, PVC e têxtil (artigo acima com textura aplicada por rolo); aplicar textura no artigo já lacado.



(a) Verso dos substratos R633784, L635007 e G629052 com respectiva identificação. (b) Frente dos substratos R633784, L635007 e G629052 correspondente à imagem anterior.

